

# **Polymerisation von Acrylnitril mit Zirkonocenen**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
im Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

**MONIKA BRUCKMANN**

geb. am 16.05.1974 in Krefeld

Essen 2003

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der Zeit von August 1999 bis September 2002 im Institut für Technische Chemie, Abteilung Polymerisationstechnik der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bandermann.

Erster Gutachter: : Prof. Dr. F. Bandermann  
Zweiter Gutachter : Prof. Dr. R. Sustmann  
1.Vorsitzender : Prof. Dr. G. Peschel

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2003

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Monika Bruckmann

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Bander mann für die Bereitstellung des Themas und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Dipl.-Ing. D. Jacobi für die Aufnahme der GPC-Spektren,

Herrn Dipl.-Ing. H. Bandmann für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Herrn R. Poppek für die Aufnahme der IR-Spektren,

Frau V. Hiltenkamp und Frau K. Brauner für die Aufnahme der Elementaranalysen,

Martin und Michael,

meiner Familie,

und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mich nach Kräften unterstützt haben.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b><u>ZUSAMMENFASSUNG</u></b>	<b>V</b>
<b><u>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</u></b>	<b>VII</b>
<b><u>1 EINLEITUNG</u></b>	<b>1</b>
<b><u>2 PROBLEMSTELLUNG</u></b>	<b>6</b>
<b><u>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u></b>	<b>8</b>
<b><u>3.1 Kontrollversuche zur Polymerisation von AN allein mit Coinitiatoren bzw. kationischen Zirkonocenkomplexen</u></b>	<b>9</b>
<b><u>3.2 Polymerisationen von AN in Toluol mit neutralen Zirkonocenen ohne und mit Coinitiator</u></b>	<b>11</b>
3.2.1 <u>Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>Zr(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u>	11
3.2.2 <u>Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	12
3.2.3 <u>Cp<sub>2</sub>Zr(N=C=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ohne und mit [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	13
3.2.4 <u>Cp<sub>2</sub>Zr(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	19
<b><u>3.3 Polymerisationen von AN in DMF mit neutralen Zirkonocenen ohne und mit Coinitiator</u></b>	<b>30</b>
3.3.1 <u>Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub></u>	30
3.3.2 <u>Cp<sub>2</sub>Zr(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u>	39
3.3.3 <u>Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	49
3.3.4 <u>Cp<sub>2</sub>Zr(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	56
3.3.5 <u>Cp<sub>2</sub>ZrClR</u>	64
<u>Cp<sub>2</sub>ZrClMe ohne und mit [CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	64
<u>Cp<sub>2</sub>ZrCl(OC(OMe)=CMe<sub>2</sub>)</u>	68
<u>Cp<sub>2</sub>ZrCl(OC(OMe)=CMe<sub>2</sub>) und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</u>	76
3.3.6 <u>Me<sub>2</sub>C(Cp)<sub>2</sub>ZrCl(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)</u>	84
3.3.7 <u>Cp<sub>2</sub>ZrR<sub>2</sub> und [HNBu<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>]</u>	89
<b><u>3.4 Polymerisationen von AN in gemischten Lösemitteln</u></b>	<b>93</b>
<b><u>3.5 Polymerisationen anderer Monomere in DMF</u></b>	<b>99</b>

<b><u>4</u></b>	<b><u>ERGEBNISDISKUSSION</u></b>	<b>108</b>
<b><u>5</u></b>	<b><u>AUSBLICK</u></b>	<b>130</b>
<b><u>6</u></b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b>	<b>132</b>
<b><u>6.1</u></b>	<b><u>Standard Verfahren</u></b>	<b>132</b>
<b><u>6.2</u></b>	<b><u>Liganden und Reaktanden</u></b>	<b>134</b>
<b><u>6.3</u></b>	<b><u>Zirkonocenkomplexe</u></b>	<b>137</b>
<b><u>6.4</u></b>	<b><u>Polymerisationen von AN</u></b>	<b>142</b>
<b><u>6.5</u></b>	<b><u>Polymerisationen mit gemischten Lösemitteln</u></b>	<b>155</b>
<b><u>6.6</u></b>	<b><u>Polymerisationen anderer Monomere in DMF</u></b>	<b>157</b>
	<b><u>LITERATURVERZEICHNIS</u></b>	<b>161</b>
	<b><u>ANHANG A</u></b>	<b>165</b>
<b><u>A.1</u></b>	<b><u>Blindversuche</u></b>	<b>165</b>
<b><u>A.2</u></b>	<b><u>Vorausberechnungen der NMR-Signale mit Hilfe von Inkrementregeln für <math>\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2</math> und den Isomeren</u></b>	<b>167</b>
<b><u>A.3</u></b>	<b><u>Taktizitäten</u></b>	<b>169</b>
<b><u>A.4</u></b>	<b><u>IR-Spektren</u></b>	<b>171</b>

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Polymerisation von Acrylnitril (AN) mit verschiedenen Initiatorsystemen auf Zirkonocen-Basis untersucht. Zunächst wurden in Anlehnung an die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit Zirkonocenen Versuche in Toluol durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**3**) weder allein noch in Kombination mit  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**1**) polymerisierbar ist. Durch Polymerisationsversuche mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  (**5**), welches bereits eine polymerisationsaktive Struktur besitzt, konnte bei Zusatz des Coinitiators **1** oligomerisiertes AN isoliert werden. Weiterhin konnte so gezeigt werden, dass die Startreaktion bei der Polymerisation von AN mit **3** stark gehemmt ist.

Weiterhin wurden Polymerisationsversuche in dem polaren Lösemittel Dimethylformamid (DMF) durchgeführt, wobei die Palette der verwendeten Zirkonocene erweitert wurde durch:  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  (**7**),  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  (**8**) und  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  (**9**). Wie gezeigt werden konnte, sind in DMF alle verwendeten Zirkonocene polymerisationsaktiv. Es findet sogar eine Polymerisation von AN ohne Coinitiator statt. Diese Aktivitätssteigerung durch einen Lösemittelwechsel ist durch die Änderung der Polarität zu erklären. Eine Beteiligung von DMF an der Startreaktion konnte durch Versuche mit Lösemittelmischungen von DMF und Toluol ausgeschlossen werden.

Neben den Versuchen ohne Zusatz wurden auch Versuche in Anwesenheit eines Coinitiators, z.B. **1**, durchgeführt. Dabei zeigte sich stets eine deaktivierende Wirkung. Vor allem bei der Polymerisation mit **3** und **1** konnte PAN erst nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten nachgewiesen werden. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Inhibierungsreaktion erklären, an der das bei der Reaktion von **3** mit **1** entstehende Zirkonocen-kation ( $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ ) (**10**) beteiligt ist.

Durch das Einführen einer Cp-Cp-verbrückenden Isopropylgruppe in **9** konnte auf Grund der Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Polymerisation mit dem unverbrücktem Zirkonocen **8** geschlossen werden,

dass sich das Zirkonocen in der Nähe des wachstumsaktiven Zentrums befinden muss.

Bei Versuchen, die unter gleichen Reaktionsbedingungen mit Methacrylnitril (MAN) bzw. Methylmethacrylat (MMA) durchgeführt wurden, zeigte sich weiterhin, dass im Vergleich zur Polymerisation von AN in DMF nur **5** in der Lage ist eine Polymerisation einzuleiten, wobei die Ausbeuten an Poly(methacrylnitril) (PMAN) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA) sehr gering waren.

Diese Beobachtungen, sowie die Ergebnisse aus den Polymerisationsversuchen von AN mit Zirkonocenen können prinzipiell mit einem anionischen Mechanismus oder einer Gruppentransferpolymerisation erklärt werden. Ein bimetallischer Mechanismus, wie er bei der Polymerisation von MMA mit Zirkonocenen in unpolaren Lösemitteln vorliegt [17, 18, 53], kann in DMF ausgeschlossen werden.

Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass alle hergestellten Poly(acrylnitril)e rein ataktisch aufgebaut sind.

# Abkürzungsverzeichnis

AN	Acrylnitril
MAN	Methacrylnitril
MMA	Methylmethacrylat
PAN	Poly(acrylnitril)
PMAN	Poly(methacrylnitril)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
$C \dots$	Konzentration an ...
$T$	Reaktionstemperatur
$t$	Reaktionszeit
$X$	Ausbeute oder Umsatz
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w/M_n$	Dispersionsindex bzw. Molmassenverteilung
$f$	Initiatoreffizienz
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot (Infrarot-Spektroskopie)
NMR	Kernresonanzspektroskopie
$M \dots$	Molare Masse von ...
$n \dots$	Stoffmenge von ...
$m$	Masse
$n$ -BuLi	$n$ -Butyllithium
Me	Methyl
Ph	Phenyl
CHN-Analysen	Elementaranalysen
$\nu \dots$	Valenzschwingung von ...
$\delta \dots$	Deformationsschwingung von ...
R	Organylgruppe
DMF	Dimethylformamid
THF	Tetrahydrofuran
HV	Hochvakuum



# 1 Einleitung

Nitrile sind chemisch durch einen dreifach gebundenen Stickstoff charakterisiert. Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist die Blausäure (Hydrogencyanid). Eben diese ist für die Giftigkeit dieser Verbindungsklasse mit verantwortlich, da sie beim Abbau der höheren Nitrile im menschlichen Körper freigesetzt wird. Hydrogencyanid bildet starke Komplexe mit Schwermetallionen in aktiven Zentren, wie sie unter anderem in der Atmungskette vorkommen. Zusätzlich kommt es je nach Größe und Reaktivität der einzelnen Nitrile, zum Beispiel bei Acrylnitril (AN), im Körper zu spontanen, nicht enzymatischen Alkylierungen von Proteinen in verschiedenen Organen /1/. Trotz dieser Nachteile werden Nitrile, allen voran Acrylnitril, industriell in großem Maßstab verwendet, da die Reaktionsprodukte, speziell die Polymere, in der Regel ihrerseits nicht giftig sind. Bereits zu Beginn der 1930er Jahre wurde Acrylnitril technisch zur Copolymerisation mit Butadien verwendet. Dabei entstand der Synthesekautschuk „Perbunan N“ /2/. In der Folgezeit kamen zahlreiche weitere Anwendungsgebiete als Monomeres, Comonomeres, sowie als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Fasern, Harzen, Thermoplasten und Elastomeren hinzu. In der heutigen Zeit wird mehr als die Hälfte des Acrylnitrils in der Textilindustrie bei der Herstellung von Fasern verbraucht. „Poly(acryl)“- Fasern mit bis zu 85% Acrylnitril, auch bekannt unter Namen wie z.B. Dralon (Bayer), sind hoch elastisch, weisen ein geringes Verschleißverhalten auf und zeigen eine hohe Farbbrillanz /3/. Das ABS-Copolymer (Poly(acrylnitril-butadien-styrol)), eins von mehreren Copolymeren mit AN, zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit, Schlagfestigkeit und Oberflächenhärte aus und wird unter anderem bei der Herstellung von Möbeln, Einzelteilen in der Automobilindustrie und Fernsehgehäusen eingesetzt.

Viele Jahre lang wurden durch Polymerisation immer neuer Monomere Polymere hergestellt, deren thermische und mechanische Eigenschaften wie z.B. eine bestimmte Glastemperatur oder Zugfestigkeit, auf ihr Einsatzgebiet zugeschnittenen waren. Gegen Ende des zwanzigsten Jahrhunderts setzte dann eine neue Entwicklung ein. Ähnliche Eigenschaftsprofile sollten im Folgenden auch mit herkömmlichen, d. h. mit bis dahin industriell verwendeten Polymeren, erzielbar sein.

Durch „lebende“ Polymerisationen konnten bestimmte Molmassen mit engen Molmassenverteilungen eingestellt werden /4/. Dadurch wurde es möglich die Glastemperatur eines Polymers auf einen engen Bereich zu reduzieren. Aber vor allem die Struktur, d. h. die stereospezifische Anordnung einzelner Gruppen, verändert die Eigenschaften eines Polymers erheblich. Liu und Ruland konnten durch Molecular Modeling 1993 die Struktur und Anordnung von technischen, ataktischen Poly(acrylnitril) (PAN) - Fasern erklären /5/. Dabei wurden auch die Grenzfälle, das heißt rein isotaktisches bzw. syndiotaktisches PAN, betrachtet. Isotaktisches PAN besitzt eine 3/1 helikale, syndiotaktisches hingegen eine planare zickzack Konformation (Abb. 1.1). Rein syndiotaktisches PAN soll den Berechnungen zu Folge ein ähnliches Zugverhalten besitzen wie Ultra High Modulus Poly(ethylene) (UHMPE), extrem verfestigte Verstärkungsfasern des Poly(ethylene)s hoher Dichte (HDPE), d.h. also einen Elastizitätsmodul  $E$  von 50 – 150 GPa bei einer Zugspannung  $\sigma_B$  von 1 – 5 GPa und einer Längsdehnung  $\epsilon_B$  von  $\sim 5$  %. Herkömmliche PAN-Fasern haben dagegen einen Elastizitätsmodul  $E$  von 17 – 20 GPa bei einer Zugspannung  $\sigma_B$  von 0.8 – 1 GPa und einer Längsdehnung  $\epsilon_B$  von 8 – 10 %. Schon eine Anreicherung syndiotaktischer Sequenzen hätte eine Erhöhung der Zugfestigkeit zur Folge, d. h. PAN-Folien oder -Fasern würden erst bei größerer Krafteinwirkung reißen.

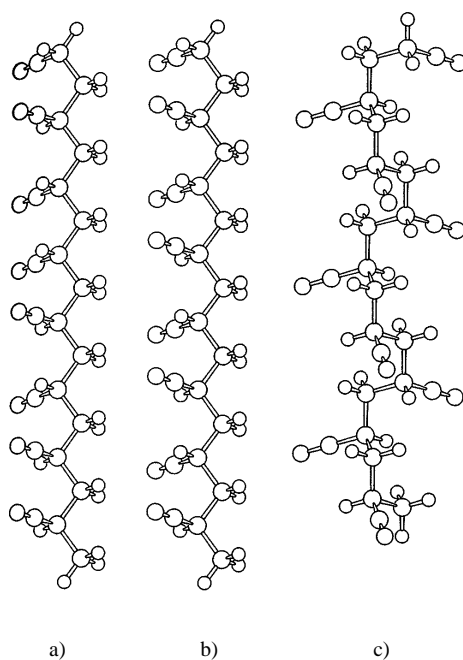


Abb. 1.1: Darstellung der Konformation von PAN a) ataktisch, b) syndiotaktisch (planar zickzack) und c) isotaktisch (helikal) /5/.

Die Durchführbarkeit der Einstellung bestimmter Taktizitäten erweist sich jedoch als kompliziert. Allgemein reichen die Synthesestrategien, stereospezifische Polymere herzustellen, von der anionischen Polymerisation /6 - 9/ und der Gruppentransferpolymerisation (GTP) von DuPont /10 - 12/ über die Metallfreie anionische Polymerisation nach Reetz /13, 14/ bis zur Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren und verwandten Verbindungen /4, 15 - 23/. Während Olefine wie z.B. Poly(propylen) (PP) seit vielen Jahren mit Metallocenkatalysatoren hoch stereospezifisch darstellbar sind /15, 16/, gelang die Polymerisation eines polaren Monomeren, wie z.B. Methylmethacrylat (MMA), mit hohen Aktivitäten erst in den 1990ern Collins und Ward /17, 18/ bzw. Soga und Mitarbeitern /19/. Im Gegensatz zur Polymerisation von Olefinen, bei denen kationische Zirkonocen-Komplexe verwendet werden, welche durch Aktivierung der Zirkonocene mit MAO oder Tetrakis(pentafluorphenyl)tritylborat ( $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**1**)) entstehen, wird bei der Polymerisation von z.B. MMA ein weiterer Cokatalysator benötigt. Dafür

verwendeten Collins und Ward Dimethylzirkonocen (Abb. 1.2), Soga hingegen Diethylzink. Auf diese Weise gebildetes Poly(methylmethacrylat) (PMMA) ist zu ca. 63 % syndiotaktisch und damit vergleichbar mit PMMA, welches mit anionischen oder radikalischen Initiatoren hergestellt wurde.

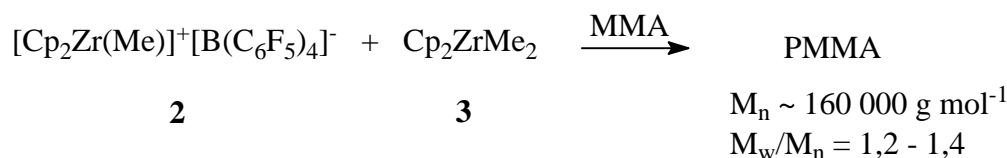


Abbildung 1.2: Reaktionsschema zur Polymerisation von MMA nach Collins und Ward in Gegenwart von Methylzirkonocen-kation (**2**) und Dimethylzirkonocen (**3**) /17/.

Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet weisen darauf hin, dass MMA auch allein mit kationischen Zirkonocenkomplexen polymerisierbar ist. Mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{Zr}(\text{Me})(\text{thf})]^+[\text{BPh}_4]^-$  (**4**) z.B. wird bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C PMMA mit 84.3 % Isotaktizität gebildet. Bei -30°C beträgt der isotaktische Anteil sogar 94.7 % /20 - 22/.

Bei Acrylnitril gelang dagegen die Polymerisation mit Übergangsmetallocenverbindungen bislang nur bei Verwendung von Verbindungen, die isoelektronisch zu den Zirkonocenen sind, wie z.B. die Seltenerdmetallocene:  $\text{La}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$ ,  $[\text{NdMe}(\text{tBuCp})_2]_2$  /4/ und  $\text{Ind}_2\text{YbN}(\text{i-Pr})_2$  /24/, oder durch den isolobalen und isoelektronischen Bis(*tert.*-butylimido)dibenzylchrom(VI)-komplex /25/. Die Polymerisationen erfolgen allerdings ohne Stereokontrolle, d.h., es gelingt nur die Darstellung von ataktischem PAN.

Allgemein wurden Übergangsmetallverbindungen seit den 1960ern bei der Polymerisation von AN als Initiatoren eingesetzt. Zu Beginn wurden zunächst Komplexe der vierten Nebengruppe /26 - 32/, wenige Jahre später auch Verbindungen mit Eisen oder Ruthenium /33 - 35/ als Initiatoren eingesetzt. In allen Fällen konnte jedoch nur ataktisches Material dargestellt werden. Als Polymerisationsmechanismus wurde von Perry /26/ ein anionischer, von Jenkins

hingegen ein koordinativer vorgeschlagen /27/. Die so erhaltenen Polymere wiesen eine Molmasse von über 100000 g/mol auf. Andere ebenfalls untersuchte Titanverbindungen wie  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{OCHMe}_2)_2$ , waren entweder deutlich weniger (Umsatz  $\sim 10\%$ ), bzw. im Fall von  $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$  bzw.  $\text{TiCl}_4$  inaktiv /26/. Es zeigte sich, dass durch den Einsatz von  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  bzw.  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  die Aktivität erhöht werden konnte. Bis(dimethylamido)zirkonocen ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ ) erwies sich im Vergleich zum vierfach amido-substituierten Zirkoniumkomplex ( $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ) wiederum als weniger aktiv /27/.

Titankomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Me}_2\text{CHO})_3\text{TiR}$  ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Et}_2\text{N}$ ), sowie ein gemischtes System  $(\text{Me}_2\text{CHO})_3\text{TiMe}/\text{AlMe}_3$  wurden von Blandy und Mitarbeitern ab 1979 bei der Substanzpolymerisation von AN eingesetzt /31, 32/. Dabei konnte nur mit dem gemischtem System sowie der Diethylamidoverbindung  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Ti}(\text{Me}_2\text{CHO})_3$  ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Jedoch gelang auch mit diesen Systemen nicht die Darstellung von stereospezifischem PAN.

## 2 Problemstellung

Ausgehend von den Erfahrungen bei der Polymerisation von polaren Monomeren, wie z.B. Methylmethacrylat (MMA), mit Zirkonocen-Katalysatoren stellte sich die Frage, ob auch Acrylnitril (AN), ebenfalls ein polares Monomer, mit diesen Verbindungen polymerisierbar ist.

Verschiedene Initiatoren und Initiatorsysteme sollten zur Polymerisation von AN eingesetzt werden. Dabei sollten in erster Linie solche Zirkonocen-Komplexe verwendet werden, die bei der Polymerisation von MMA bereits eine Aktivität zeigten, wie z.B. Dimethylzirkonocen ( $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**3**)) oder Bis[(1-methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]di(cyclopentadienyl)zirkonium ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  (**5**)) /17, 19, 23/ und andere. Neben Polymerisationsversuchen ohne Coinitiator, die dadurch ähnlich zu denen von Perry /26/ und Jenkins /27/ sein sollten, sollten auch Versuche analog zu den Polymerisationen von MMA mit Zirkonocen-Katalysatoren nach Collins /17, 18/ durchgeführt werden. Bei dieser Methode wird ein Coinitiator verwendet, mit welchem in situ Zirkonocen-kationen erzeugt werden. Das verwendete Zirkonocen wird dabei im Überschuss eingesetzt, so dass ein Initiatorsystem bestehend aus neutralem Zirkonocen und Zirkonocen-kationen vorliegt. Als Coinitiatoren eignen sich prinzipiell zwei Borate, Tetrakis(pentafluorphenyl)tritylborat  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{CPh}_3]$  (**1**) und Tributylammoniumtetraphenylborat  $([\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4])$  (**6**), um die Zirkonocen-kationen zu erzeugen.

In Hinblick auf mechanistische Betrachtungen sollten verschiedene Reaktionsparameter variiert werden, wie die Polymerisationszeit und -temperatur sowie die Konzentrationen von AN und Zirkonocen.

Weiterhin sollte der Einfluss des Lösemittels auf die Polymerisation untersucht werden. Bei der Polymerisation von MMA wurde häufig Toluol, ein unpolares Lösemittel, verwendet. Da es sich bei Toluol jedoch um einen „Nichtlöser“ für Poly(acrylnitril) handelt und daher unter Umständen eine Fällungspolymerisation auftreten kann, bei der aktive Zentren mitgefällt werden können, sollte mit Dimethylformamid (DMF) ein polares Lösemittel und „Löser“ für PAN eingesetzt werden. Außerdem sollten Versuche mit verschiedenen Mischungen dieser beiden Lösemittel durchgeführt werden.

In abschließenden Versuchsreihen sollte des Weiteren das Polymerisationsverhalten von zwei weiteren polaren Monomeren, Methacrylnitril (MAN) und MMA, in DMF untersucht werden, da sich dieses Verhalten bei einem Lösemittelwechsel stark verändern kann /34/. Daraus sollten wiederum Hinweise mechanistischer Art gesammelt werden.

Zum Schluss sollte durch Zusammentragen aller erarbeiteten Informationen ein Vorschlag eines denkbaren Mechanismus gemacht werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Arbeit zu Grunde liegt die Frage ob und wie eine Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Katalysatoren möglich ist.

Zu Beginn wurde eine Auswahl an Initiatoren, d.h. Zirkonocenen, und Coinitiatoren getroffen, welche in Kombination bereits eine Aktivität bei der Polymerisation von MMA zeigten. Als Katalysatoren wurden die nachstehend aufgeführten Zirkonocen-Komplexe **3**, **5**, **7** bis **9** ausgewählt:

- $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**3**),
- $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  (**5**),
- $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  (**7**),
- $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  (**8**) und
- $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  (**9**).

Als Coinitiatoren wurden die Borate **1** und **6** ausgewählt:

- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{CPh}_3]$  (**1**) und
- $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  (**6**).

Als Lösemittel wurden Toluol und DMF verwendet. Bei Toluol handelt es sich um ein unpolares Lösemittel, welches häufig bei der Polymerisation von MMA mit Zirkonocen-Katalysatoren verwendet wird, vor allem bei Versuchen, welche analog einer von Collins und Ward eingeführten Methode /17/ durchgeführt wurden. DMF ist ein polares Lösemittel und gleichzeitig, im Gegensatz zu Toluol, ein „Löser“ für Poly(acrylnitril) (PAN).



### 3.1 Kontrollversuche zur Polymerisation von AN allein mit Coinitiatoren bzw. kationischen Zirkonocenkomplexen

Nach der Auswahl der potentiellen Initiatoren und Coinitiatoren wurden letztere sowie die Reaktionsprodukte aus Coinitiatoren und Zirkonocenen, d.h. die entsprechenden Zirkonocenkationen, hinsichtlich ihrer Polymerisationsaktivität sowohl in Toluol als auch in DMF untersucht. Beide Coinitiatoren, **1** und **6**, bestehen aus einem großen Kation und einem großem Anion, wobei vor allem **1** an  $[\text{SbCl}_6][\text{CPh}_3]$  erinnert, einer Verbindung, welche bei der kationischen Polymerisation als Starter eingesetzt wird. Bei den Kontrollversuchen wurden die Coinitiatoren mit einer Konzentration von 5 mmol/L eingesetzt.

Die Zirkonocenkationen **10** bis **16** (siehe Tabelle 3.1) wurden in situ erzeugt. Als Beispiel mag die Umsetzung von **1** mit **3** in Toluol dienen. Zu einer Lösung von **3** in Toluol mit einer Konzentration von 5 mmol/L wurde eine Lösung von **1** in Toluol mit derselben Konzentration zugefügt und 10 bis 15 Minuten nachgerührt. Vor allem das Ionenpaar **13** erinnert stark an  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{thf})]^+[\text{BPh}_4]^-$  (**4**), welches u.a. von Frauenrath als Initiator bei der Polymerisation von MMA eingesetzt wurde /21 - 23/, wobei die Polymerisation durch das Zirkonocenkation  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{thf})]^+$  initiiert werden soll. Der Mechanismus der Polymerisation ist aber noch nicht vollständig gesichert.

Alle Kontrollversuche wurden bei einer Temperatur von 25°C und einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 3 h. Die Polymerisationen wurden durch die Zugabe des Monomeren gestartet. In Tabelle 3.1 sind die Versuchsergebnisse aller durchgeführten Kontrollversuche aufgeführt.

Tab. 3.1: Ergebnisse der Kontrollversuche. <sup>a</sup>

Initiator	$C_{\text{Initiator}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$t /$ h	Lösemittel	PAN ?
[CPh <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <b>1</b>	5	3	Toluol	nein
[HNBu <sub>3</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <b>6</b>	5	<sup>-b</sup>	Toluol	<sup>-b</sup>
[Cp <sub>2</sub> ZrMe] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>10</b>	5	3	Toluol	nein
[Cp <sub>2</sub> Zr(OCOMe=CMe <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>11</b>	5	3	Toluol	nein
[Cp <sub>2</sub> ZrCl] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>12</b>	5	3	Toluol	nein
[CPh <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <b>1</b>	5	3	DMF	nein
[Cp <sub>2</sub> ZrMe] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>10</b>	5	3	DMF	nein
[Cp <sub>2</sub> Zr(OCOMe=CMe <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>11</b>	5	3	DMF	nein
[Cp <sub>2</sub> ZrCl] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>12</b>	5	3	DMF	nein
[Me <sub>2</sub> CCp <sub>2</sub> ZrCl] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>13</b>	5	3	DMF	nein
[HNBu <sub>3</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <b>6</b>	5	3	DMF	nein
[Cp <sub>2</sub> ZrMe] <sup>+</sup> [BPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>14</b>	5	3	DMF	nein
[Cp <sub>2</sub> Zr(OCOMe=CMe <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> [BPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>15</b>	5	3	DMF	nein
[Cp <sub>2</sub> ZrCl] <sup>+</sup> [BPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <b>16</b>	5	3	DMF	nein

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ; <sup>b</sup> **6** ist nicht in ausreichender Konzentration in Toluol löslich  $C_{\text{6Toluol}} < 1 \text{ mmol/L}$ .

Es zeigte sich, dass bei allen Versuchen kein Polymer entstanden war. Dieses Ergebnis ist in sofern nicht überraschend, da die Polymerisation auf Grund der potentiellen Starter, [Cp<sub>2</sub>ZrR]<sup>+</sup> bzw. [CPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, hätte kationisch verlaufen müssen. Bei AN handelt es sich aber auf Grund der elektronenziehende Nitrilgruppe um ein, bezogen auf die Vinylgruppe, elektronenarmes Monomer. Solche Monomere lassen sich in der Regel sehr gut anionisch, aber nur schlecht kationisch polymerisieren /36/.

Damit war belegt, dass die ausgewählten Coinitiatoren wie auch die synthetisierten kationischen Zirkonocen-Komplexe allein keine Polymerisation von AN sowohl in Toluol als auch in DMF auslösen können.

## 3.2 Polymerisationen von AN in Toluol mit neutralen Zirkonocenen ohne und mit Coinitiator

Im Anschluss an die Kontrollversuche mit den Coinitiatoren allein bzw. mit den kationischen Zirkonocenkomplexen wurde versucht eine Polymerisation von AN mit Zirkonocenen in Toluol zu erreichen. Dazu wurden zum einen Versuche ohne Coinitiator durchgeführt, im Anschluss daran aber auch Versuche in Analogie zur Polymerisation von MMA mit Zirkonocenen (Collins-System) mit einem Initiatorsystem bestehend aus Zirkonocen ( $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$ ) und Zirkonocenokation ( $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ ), wobei das Zirkonocenokation in situ durch Zugabe eines Borates im Überschuss zum Zirkonocen in situ erzeugt wurde.

### 3.2.1 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$

Zunächst wurden die neutralen Zirkonocenkomplexe, **3** bzw. **5**, ausgewählt und allein hinsichtlich ihrer Aktivität bei der Polymerisation von AN in Toluol untersucht. Dazu wurden zwei Versuche pro Zirkonocen bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 3 h. In Tabelle 3.2 sind die Versuche aufgeführt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte weder mit **3** noch mit **5** Poly(acrylnitril) (PAN) nachgewiesen werden, d.h.  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**3**) und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOCMe}=\text{CMe}_2)_2$  (**5**) sind allein in Toluol gegenüber AN nicht polymerisationsaktiv.

Tab. 3.2: Polymerisation von AN mit **3** bzw. **5** in Toluol. <sup>a</sup>

Initiator	$C_{\text{Initiator}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	Lösemittel	$X^b /$ %
Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> <b>3</b>	10	Toluol	0
Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> <b>3</b>	20	Toluol	0
Cp <sub>2</sub> Zr(OCOMe=CMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>5</b>	10	Toluol	0
Cp <sub>2</sub> Zr(OCOMe=CMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>5</b>	20	Toluol	0

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 3 \text{ h}$ , <sup>b</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ .

### 3.2.2 Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

Nach den negativen Ergebnissen der Versuche unter 3.2.1 wurden Versuche analog einer von Collins und Ward eingeführten Methode in Gegenwart eines Coinitiators durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Zirkonocen **3** in situ mit einem Unterschuss an Borat **1** umgesetzt, so dass zur Initiierung ein System bestehend aus **3** und **10** verwendet wurde. Die Konzentration an **1** bzw. an **10** betrug stets 1 mmol/L. Variiert wurde die Gesamtkonzentration von **3** mit 10 und 20 mmol/L, wodurch gleichzeitig das Verhältnis von neutralem Zirkonocen (**3**) zu Zirkonocenkation (**10**) beeinflusst wurde ( $C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+} = 9, 19$ ). Die Polymerisationen wurden bei Reaktionstemperaturen von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  durchgeführt, die Polymerisationszeit wurde von 3 h auf 18 h erhöht. Bei allen Versuchen konnte kein PAN nachgewiesen werden.

Tab. 3.3: Ergebnisse der Polymerisationsversuche von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  **3** und  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in Toluol. <sup>a</sup>

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$C_{\text{Zr}} / C_{\text{Zr}^+}$	$C_{\text{AN}} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$X^c /$ %
DiTT1	10	9	1.5	25	-
DiTT2	20	19	1.5	25	-
DiTT3 <sup>b</sup>	20	19	1.5	25	-
DiTT4	20	19	3	25	-
DiTT5	20	19	1.5	-30	-
DiTT6	20	19	1.5	0	-
DiTT7	20	19	1.5	60	-

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Reaktionsdauer  $t_p = 3\text{h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5\text{ mol/L}$ . Die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von **3** mit **1** dargestellt. <sup>b</sup>  $t_p = 18\text{ h}$ ; <sup>c</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100\% / m_{\text{AN}}$ .

### 3.2.3 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$ ohne und mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Fragt man nach dem Grund, warum weder mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **10** noch mit **3** allein keine Polymerisation nachgewiesen werden konnte, fällt bei der Betrachtung des Initiierungsschrittes nach Collins auf, dass der Abstand, welcher bei der Methylübertragung von dem Zirkonocenation  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$  auf das Monomer zu überwinden ist, im Falle des ANs durch die sp-Hybridisierung des Nitrilkohlenstoff größer ist als der beim MMA. Innerhalb eines BMBF-Projektes wurden Berechnungen für das dem AN verwandte Methacrylnitril (MAN) vorgenommen /37/. MAN unterscheidet sich vom AN durch eine Methylgruppe, die jedoch wenig Einfluss auf die Streckung des Moleküls und damit auf den zu überbrückenden Abstand hat. In Abbildung 3.1 ist die Entfernung dargestellt, die die Methylgruppe bei MAN (a)) bzw. MMA (b)) zurückzulegen hat. Die Strukturberechnungen wurden mittels Gaussian 98

(rhf / 3-21G) durchgeführt. Der Abstand bei der Methylgruppenübertragung auf MAN (5.61 Å) ist um 1.9 Å größer als der entsprechende bei der Übertragung auf MMA (3.71 Å). Dieser Unterschied könnte ein Grund dafür sein, warum die Polymerisation von AN mit Dimethylzirkonocen in Toluol nicht stattfindet.

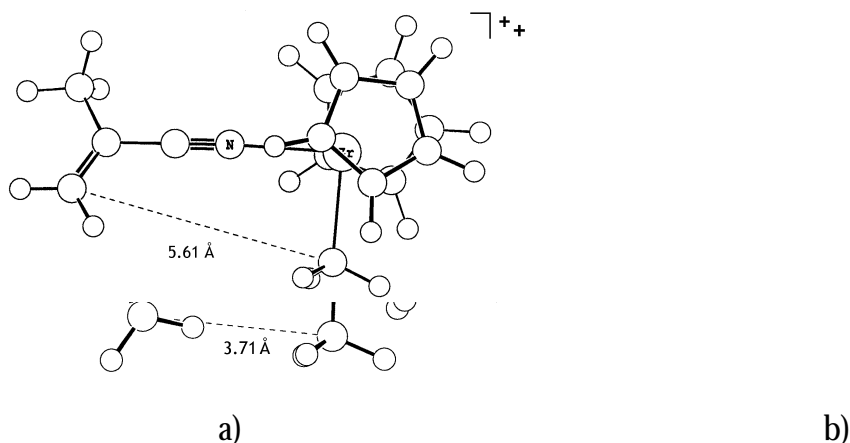


Abb. 3.1: Abstand der bei der Methylgruppenübertragung überwunden werden muss. Die Berechnungen erfolgten mittels Gaussian 98 (rhf / 3-21G) /37/.

Auf Grund des offensichtlich behinderten Initiierungsschrittes wurde eine Verbindung gesucht, die bereits eine polymerisationsaktive Struktur besitzt, so dass der Initiierungsschritt umgangen werden kann. Bei der Polymerisation von AN sollte sich während der Initiierung, d.h. durch Übertragung der Methylgruppe auf den endständigen Kohlenstoff des ANs, eine Ketimin-Struktur bilden (Abb. 3.2).

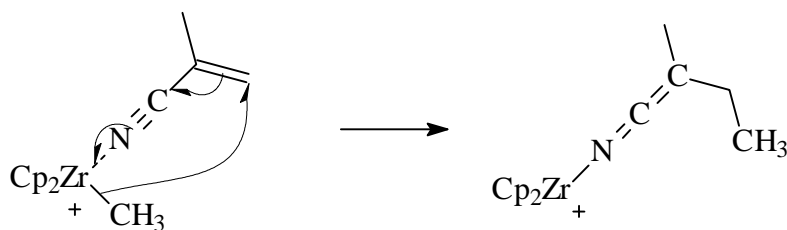


Abb. 3.2: Initiierungsschritt bei der Polymerisation von AN Zirkonocenmethylkation.

In Anlehnung an eine Vorschrift von Li et al. von 1997 /18/ für  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2)_2$  (**5**) sollte  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$  (**17**) durch die Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit dem Lithiumsalz des Nitrils, anstelle des entsprechenden Lithiumenolates, dargestellt werden. Anstelle von Isobuttersäuremethylester wurde Isobutyronitril verwendet. Das Lithiumsalz des Isobutyronitrils, zuvor nach einer Vorschrift von Witkowski /38/ durch die Reaktion mit Lithiumdimethylamin (LDA) erzeugt, wurde mit Zirkonocendichlorid umgesetzt. Die ausführlichen Synthesevorschriften sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

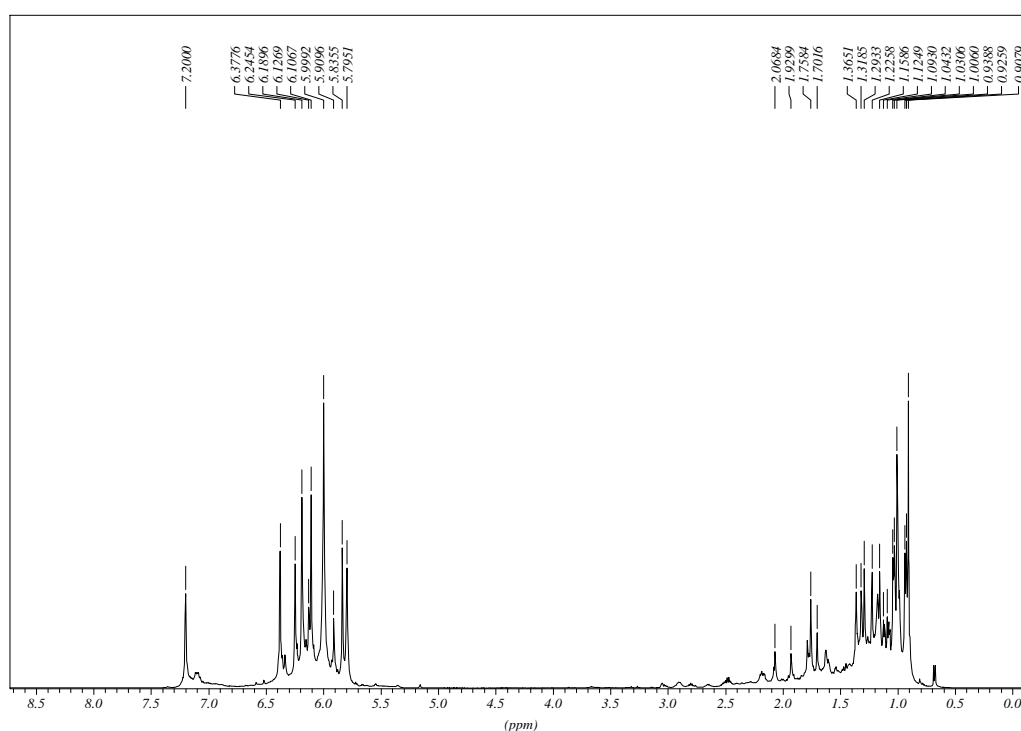


Abb. 3.3:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **17** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

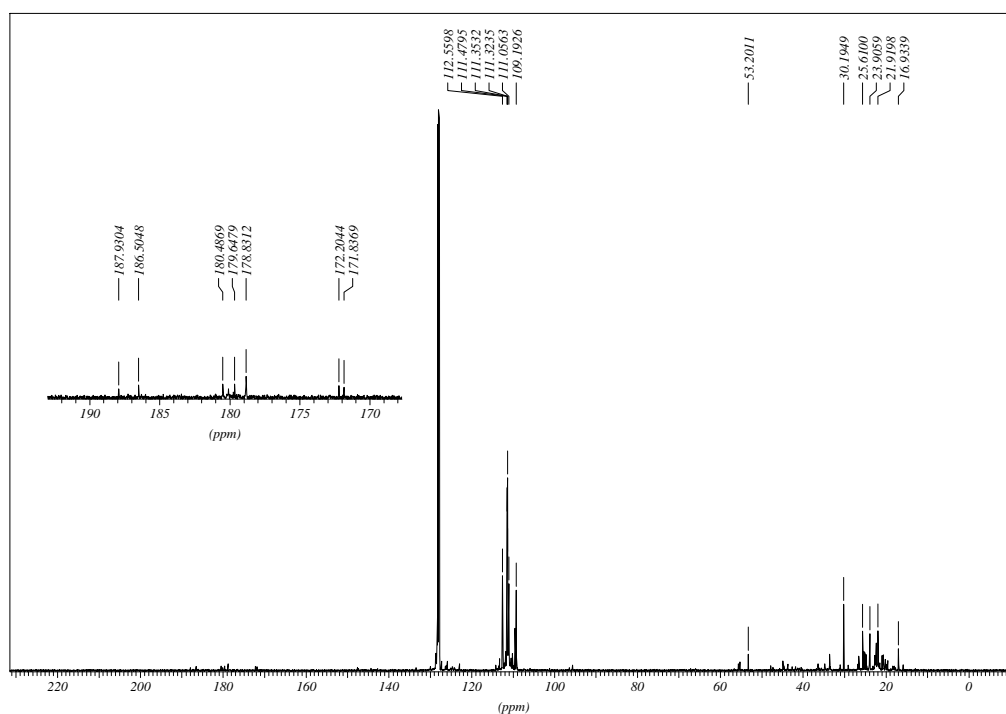


Abb. 3.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **17** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie des Rohproduktes sollte festgestellt werden, wie gut diese Synthese funktioniert hat, d.h. ob der gewünschte Komplex mit der doppelten Ketimin-Struktur entstanden ist. In Abbildung 3.3 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-, in Abbildung 3.4 das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dargestellt. Auffällig sind die vielen Signale. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sollte bei idealer Umsetzung ein einzelnes Signal für die Cyclopentadienyl-Liganden im aromatischen Bereich vorhanden sein. Zwischen 5.8 und 6.4 ppm sind jedoch 9 Signale erkennbar, was mit 9 verschiedenen Substanzen gleichzusetzen ist. Zu erklären ist die Vielzahl an Verbindungen durch die mesomeren Grenzformen, welche während der Synthese bei der Lithiierung des Nitrils auftreten (Abb. 3.5), wobei es sich bei dem Nitren, welches die gewünschte Struktur aufweist, um die energetisch ungünstigste Grenzform handelt. Insgesamt ist bei Disubstitution die Bildung von sechs Isomeren möglich (Abb. 3.6). Dazu kommen noch 3 halbsubstituierte Produkte. Auch im Hochfeld lässt sich zwischen 0.9 und 2.1 ppm eine Vielzahl an Signalen und damit an Produkten wiederfinden. Auf Grund fehlender Erfahrungswerte



und einer qualitativ nur sehr ungenauen Vorausberechnung der zu erwartenden  $^1\text{H}$ -Signale (siehe Anhang A), kann keine Zuordnung der einzelnen Signale vorgenommen werden. Daher wurde zusätzlich ein  $^{13}\text{C}$ -NMR des Rohproduktes aufgenommen. Auch hier sind wieder viele Signale vorhanden und eine genaue Zuordnung ist nicht möglich, da schon die für die mesomeren Grenzformen voraus berechneten Signale (Anhang A) teilweise sehr nah beieinander liegen. Um dennoch eine Aussage hinsichtlich des Vorhandenseins der Ketimin-Struktur machen zu können, ist es sinnvoll die Signale der  $\text{sp}$ -hybridisierten Kohlenstoffe zu betrachten. Ketimin-Kohlenstoffatome sind oberhalb von 170 ppm zu erwarten, die Signale der Nitril-Kohlenstoffe liegen dagegen um 120 ppm. Der vergrößerte Bereich zeigt, dass die gewünschte Struktur anteilig vorhanden ist.

Vor einer Aufreinigung des Rohproduktes von **17** wurden zwei Polymerisationsversuche durchgeführt, da gezeigt werden konnte, dass anteilig die gewünschte Struktur in dem Gemisch vorhanden war. Die Durchführung erfolgte in der Weise, wie sie für die Polymerisation von AN mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **10** bereits durchgeführt wurde. Das Kation wurde in situ durch die Zugabe von **1** im Überschuss zu einer Lösung von **17** in Toluol hergestellt. **1** wurde mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt, **17** mit einer Konzentration von 30 mmol/L. Die Reaktionstemperatur betrug  $25^\circ\text{C}$  und die Polymerisationszeit 3h. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe von AN gestartet. Parallel dazu wurde unter denselben Reaktionsbedingungen ein Blindversuch mit **17** ohne Zusatz von Tritylborat durchgeführt, wobei **17** auch in diesem Versuch mit einer Konzentration von 30 mmol/L eingesetzt wurde.

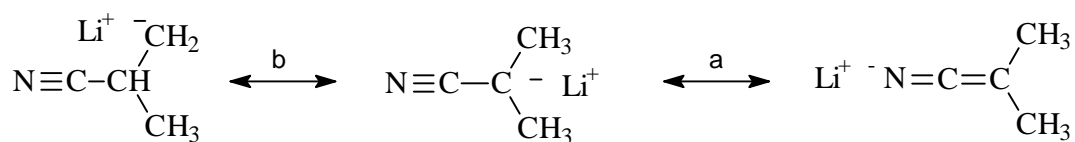


Abb. 3.5: Mesomerie des lithiierten Isobutyronitrils.

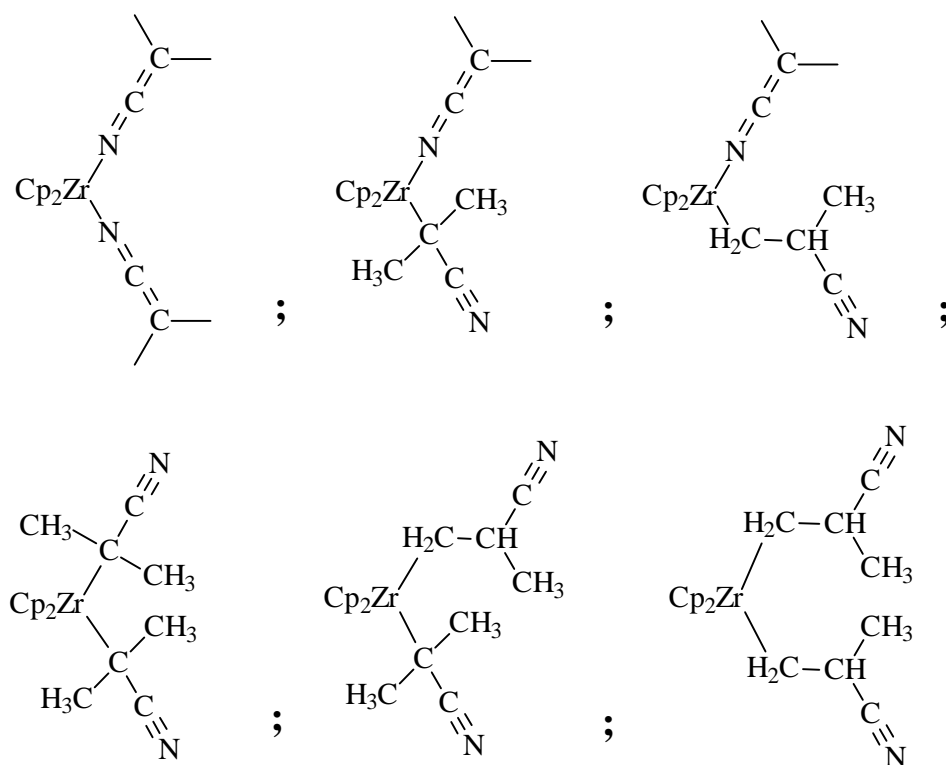


Abb. 3.6: Aufgrund der Mesomerie des lithiierten Isobutyronitrils sich ergebende Strukturisomere.

Bei beiden Versuchen konnte keine Polymerisation nachgewiesen werden. Daraus wurde geschlossen, dass auch mit 100%ig reiner Verbindung **17** keine Polymerisation in Toluol möglich ist, da bei einer eingesetzten Konzentration an **17** bzw. des Rohproduktes von 30 mmol/L genügend Moleküle ein oder zwei Gruppen mit polymerisationsaktiver Struktur besitzen sollten. Auf eine weitere Aufreinigung und Untersuchung von **17** wurde daher verzichtet.

### 3.2.4 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden Versuche mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **1** bzw. **11** durchgeführt. **5** besitzt die Struktur, die während der Initiierung bei der Polymerisation von MMA mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **10** bei der Übertragung der Methylgruppe den endständigen Kohlenstoff des MMAs gebildet wird (Abb. 3.7 a). Allerdings ist **5** um eine Kohlenstoffeinheit verkürzt (Abb. 3.7 b). Es konnte gezeigt werden, dass **5** in Kombination mit **1** bzw. **11** eine Aktivität hinsichtlich der Polymerisierung von MMA aufweist /23/. Es stellte sich daher die Frage, ob AN mit diesem Katalysatorsystem polymerisiert werden könnte, da hier der eventuell kinetisch gehemmte Initiierungsschritt der Polymerisation von AN mit **3**, wenn auch mit einem anderen Monomer (MMA), bereits erfolgt ist.

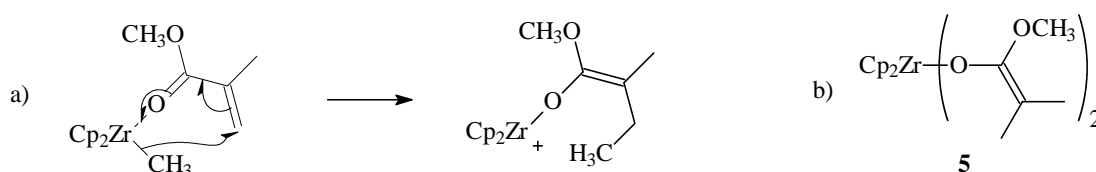


Abb. 3.7: a) Initiierungsschritt bei der Polymerisation von MMA mit Zirkonocen-methylkation /17/, b) **5** ist ein aktiver Initiator für die Polymerisation von MMA /23/.

**5** ist durch eine Vorschrift von Li et al. /18/ leicht zugänglich, indem Zirkonocendichlorid mit dem entsprechenden Lithiumenolat umgesetzt wird. Letzteres kann durch den Zusatz von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) zu einer Lösung von (1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]trimethylsilan (MTS) erzeugt werden. Die ausführliche Synthesevorschrift ist im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

Die Polymerisationsversuche mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **1** bzw. **11** wurden in Anlehnung an das Polymerisationsverfahren von Collins durchgeführt. Dazu wurde **11** durch die Zugabe von **1** im Unterschuss zu einer Lösung von **5** in Toluol in situ dargestellt. In der Versuchsreihe wurde das Verhältnis von **5** zu **11** variiert. Dafür wurde **5** in Konzentrationen von 2 bis 20 mmol/L sowie **1** in Konzentrationen von 1 bzw. 2 mmol/L eingesetzt. Weiterhin wurde die Reaktionstemperatur zwischen -30°C und 60°C sowie die Polymerisationszeit von 7.5 min bis 18 h variiert. Außerdem wurden mit 0.75, 1.5 und 3 mol/L drei verschiedene Monomerkonzentrationen eingesetzt. Die allgemeine Polymerisationsvorschrift ist im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **11** zum ersten Mal in Toluol die Polymerisation von AN initiiert werden konnte. Die obige Überlegung zur Umgehung des Initiierungsschrittes von AN durch MMA stellte sich also als richtig heraus. Allerdings konnten nur geringe Mengen an Polymer ( $X < 24\%$ ) isoliert werden. Bei allen Versuchen wurde eine Eintrübung der Reaktionslösung (Fällungspolymerisation) sowie ein Farbwechsel von blass-gelb nach orange beobachtet. Die erhaltenen Polymere waren gelb.

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der isolierten Polymere sind ausnahmslos sehr niedrig. Unter Berücksichtigung der Molmasse der (1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]-gruppe ( $M_{(OCOMe=CM_2)} = 101$  g/mol), welche sich am Ende der Kette befinden sollte, sind bei einer Molmasse des ANs von 53 g/mol 2 bis 10 Monomerteilchen aneinandergereiht. Die mittlere Molmasse und der Polymerisationsgrad erscheinen wenig beeinflusst durch Veränderung der Zirkonocenkonzentration oder der Polymerisationszeit. Die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) liegen zwischen 1.3 und 3.1.

Tab. 3.4: Ergebnisse der Polymerisationen von AN mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  **5** und  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in Toluol.

Versuch	$\text{C}_5/\text{C}_{\text{Zr}+}^a$	$\text{C}_{\text{AN}}/\text{mol L}^{-1}$	$T/\text{°C}$	$t/\text{min}$	$X^b/\%$	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^d$
BiTT1	1	1.5	25	180	-	-	-	-
BiTT2	4	1.5	25	180	7.7	200	1,6	13.84
BiTT3	9	1.5	25	180	11.7	200	2,0	7.87
BiTT4	14	1.5	25	180	17.7	150	2,4	19.27
BiTT5	19	1.5	25	180	22.4	150	2,3	12.99
BiTT6	19	1.5	25	7.5	11.4	-	-	-
BiTT7	19	1.5	25	60	23	350	1,4	3.55
BiTT8	19	1.5	25	1080	23.9	450	1,6	2.91
BiTT9	19	0.75	25	180	15.8	100	1,3	- <sup>e</sup>
BiTT10	19	3	25	180	12.7	300	3,1	5.38
BiTT11	19	1.5	-30	180	15.3	100	12,6	- <sup>e</sup>
BiTT12	9	1.5	0	180	10.6	200	5,1	8.57
BiTT13	19	1.5	0	180	20	150	3,9	16.33
BiTT14	9	1.5	60	180	5	200	1,8	4.04
BiTT15	19	1.5	60	180	13	150	2,0	8.81
BiTT16	9 <sup>c</sup>	1.5	25	180	25.5	500	10,9	2.43

<sup>a</sup>  $\text{C}_{\text{Zr}+} = \text{C}_1 = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von **5** mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>c</sup>  $\text{C}_{\text{Zr}+} = \text{C}_1 = 2 \text{ mmol/L}$ , <sup>d</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{PAN}} - M_{(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)})$ ,

<sup>e</sup>  $Mn_{\text{PAN}} < M_{(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)}$ .

Bei der Variation der Temperatur werden Unterschiede sichtbar. So ist nur bei 25°C die Ausbeute größer als 20 %, sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine -erniedrigung verringert die Ausbeute. Auffällig ist die Zunahme des Dispersionsindex bei einer Polymerisationstemperatur unterhalb von 25°C ( $M_w/M_n^{\text{BiTT5}} = 2.3$  ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ );  $M_w/M_n^{\text{BiTT11}} = 12.6$  ( $T_P = -30^\circ\text{C}$ )). In Abb. 3.8 sind die GPC-Spektren der Versuche BiTT5 ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ), 11 ( $T_P = -30^\circ\text{C}$ ), 13 ( $T_P = 0^\circ\text{C}$ ) und BiTT15 ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Bei Versuchen unter 25°C

werden bimodale Verteilungen beobachtet. Je tiefer die Temperatur, desto größer wird der Anteil an Polymeren mit höherer Molmasse, wodurch die Zunahme des Dispersionsindex erklärt wird. Diese beobachtete Abhängigkeit der Molmassen und Molmassenverteilungen lassen auf Nebenreaktionen schließen, die im einfachsten Fall zu einem Abbruch des Kettenwachstums führen können, wobei diese Abbruchreaktionen durch Temperaturniedrigung scheinbar so stark verlangsamt werden, dass die Bildung von längerkettigen Polymeren möglich wird.

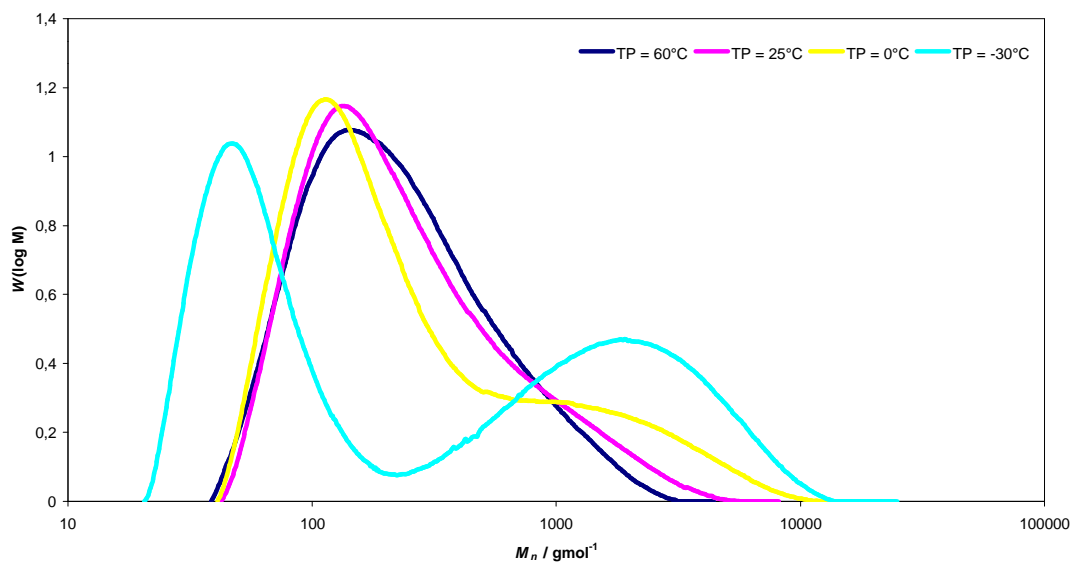


Abb. 3.8: GPC-Spektren der Versuche BiTT5, 11, 13 und BiTT15.

### Abbruchsreaktionen

Ein möglicher Abbruch ist die auftretende Fällungspolymerisation, da zum Zeitpunkt der Fällung aktive Zentren aus der Reaktionslösung mitausgefällt werden können und so unter Umständen nicht weiter zur Polymerisation zur Verfügung stehen. Die hohen Initiatoreffizienzen  $f$ , die in vielen Fällen deutlich über 1 liegen, geben jedoch einen Hinweis darauf, dass eine andere Ursache für den Abbruch verantwortlich ist. Auf Grund der Definition von  $f$ , welche sich aus dem Quotienten der mittleren Stoffmenge der Oligomere ( $n_{PAN}$ ) durch die

Stoffmenge von **5** ( $n_5$ ) ergibt, ist ersichtlich, dass jedes InitiatorTeilchen mehr als eine Polymerkette initiiert. Daraus ist zu folgern, dass die aktiven Teilchen in Lösung bleiben und nicht mit ausfallen. Eine Ursache für so hohe Initiatoreffizienzen können allgemein Übertragungsreaktionen sein, bei denen unter Erhalt des aktiven Zentrums die Wachstumsreaktion einer Polymerkette abgebrochen wird. In Abbildung 3.9 ist die Übertragungsreaktion für AN dargestellt, wie sie bei der anionischen Polymerisation beobachtet wurde /36/.

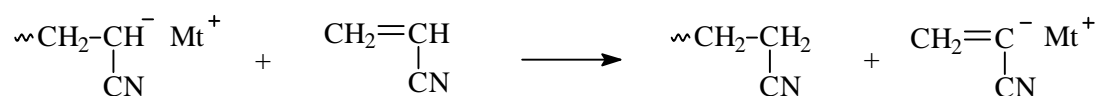


Abb. 3.9: Protonenübertragungsreaktion eines Monomeren auf ein Polymer /36/.

Eine verstärkte Oligomerbildung wurde auch bei der anionischen Polymerisation von Nitrilen mit Lithiumorganyle beobachtet. Erussalimsky et al. führten dazu mehrere Untersuchungen durch /39 - 42/. Ursache für die Oligomerisation ist demnach ein inter- oder intramolekularer Umsatz des Lithiumgegenions des aktiven Zentrums mit einer Nitrilgruppe, eines Kettengliedes, wie es in Abbildung 3.10 dargestellt ist /39/. Bei der Desaktivierung reagieren die lithiierten Nitrilgruppen wie in Abbildung 3.11 dargestellt. Es entstehen neben carbonylgruppenhaltigen Oligomeren auch Ammonium- und Lithiumsalze. Die nach der Desaktivierung vorliegenden Oligomere haben im Vergleich zum theoretischen Wert (26.4 %) einen geringeren Stickstoffgehalt (9 – 14 %).

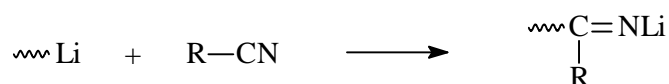


Abb. 3.10: Reaktion des Lithiumgegenions des aktiven Zentrums mit der Nitrilgruppe eines Kettengliedes /39/.



Abb. 3.11: Desaktivierung des aktiven Zentrums eines Oligomeren mit H<sub>2</sub>O/HCl /39/.

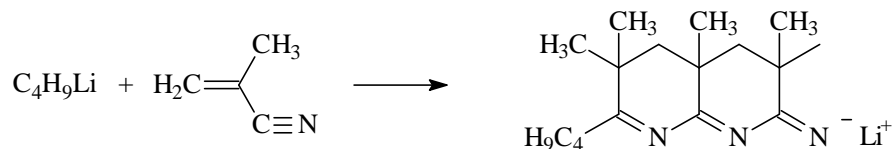


Abb. 3.12: Cyclisierungsreaktion, die bei der anionischen Polymerisation von MAN mit *n*-BuLi zum Abbruch führt/43/.

Eine andere Abbruchsreaktion wurde von Vankerckhoven und van Beylen 1978 beschrieben /43/. Sie konnten bei der Polymerisation von MAN mit *n*-BuLi neben der Metallierung der Nitrilgruppen durch Lithiumgegenionen auch eine Cyclisierung entlang der Polymer- bzw. der Oligomerketten nachweisen (Abb. 3.12). Dabei geht die polymerisationsaktive Struktur (N=C=C) verloren. Gleichzeitig verlieren die Polymere auf Grund der konjugierten Doppelbindungen ihre Farblosigkeit. Dazu passend wurden bei den bereits vorgestellten Versuchen ausschließlich gelbe „Polymere“ isoliert.

Wie Erussalimsky et al. zeigen konnte, kann die Metallierung der Nitrilgruppe gut durch CHN-Analytik nachgewiesen werden. Um festzustellen, ob bei der Polymerisation von AN mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **1** bzw. [Cp<sub>2</sub>Zr(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> eine ähnliche Reaktion stattgefunden hat, wurden CHN-Analysen der erhaltenen Oligomere angefertigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.



Ein Vergleich der praktischen mit den theoretischen Werten für PAN zeigt Abweichungen. Eine Erklärung dafür sind die niedrigen mittleren Molmassen und der dadurch große Einfluss der (1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]-gruppe ( $M_{(OCOMe=CMe_2)} = 101 \text{ g/mol}$ ) auf die Gesamtzusammensetzung der Oligomere. Eine Aussage nach Erussalimsky et al. ist daher nicht möglich.

Tab. 3.5: Ergebnisse der CHN-Analysen der Oligomere BiTT<sub>x</sub>.

Versuch	C / %	H / %	N / %
BiTT3	59.3	5.3	17.9
BiTT5	58.6	5.5	18.2
BiTT8	57.0	5.3	17.4
BiTT9	42.9	4.6	11.0
BiTT10	62.4	5.9	20.5
BiTT11	54.3	5.3	16.9
BiTT13	57.0	5.4	17.9
BiTT15	53.3	5.0	15.0
BiTT16	59.2	5.5	17.6
PAN <sub>theo.</sub>	67.9	5.7	26.7

Mittels IR-Spektroskopie sollten weitere Hinweise hinsichtlich der Natur der Abbruchsreaktion gesammelt werden. Dazu wurde exemplarisch mittels diffuser Rückstrahlspektrometrie ein IR-Spektrum von BiTT5 auf KBr aufgenommen (Abb. 3.13). In Tabelle 3.6 sind die Signale aufgeführt, die sinnvoll Molekülschwingungen des PANs zuzuordnen sind. Der „Fingerprint“-Bereich unterhalb von  $1400 \text{ cm}^{-1}$  wurde für die Auswertung nicht in Betracht gezogen. Es sind die zu erwartenden Absorptionen der CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppen, sowie die Valenzschwingung der CN-Gruppen erkennbar. Weiterhin ist eine Absorption erkennbar, welche durch die Valenzschwingung einer Carbonylgruppe eines gesättigten Esters erklärt werden kann, wie sie sich an jedem Ende einer

Polymerkette befinden sollte. Interessant ist der Bereich zwischen 1500 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ . In diesem sollte bei idealisiertem PAN keine Absorption vorhanden sein, da in diesem Bereich Valenzschwingungen von Doppelbindungen auftreten. Gut zu erkennen sind dennoch vier Absorptionen bei 1640, 1602, 1560 und 1514  $\text{cm}^{-1}$ , welche sich ohne genaue Zuordnung nur durch die bereits vorgestellten Abbruchreaktionen erklären lassen. Bei den Absorptionen kann es sich um Valenzschwingungen von C=C-Gruppen (Übertragungsreaktionen), C=N-Gruppen (Metallierungsreaktion), C=N- (konjugierte Zyklen) sowie um C=O-Gruppen (durch Hydrolyse abreagierte C=N-Gruppen) handeln. Bei den in Klammern aufgeführten Reaktionen handelt es sich um die zugehörige bereits vorgestellte Abbruchreaktion.

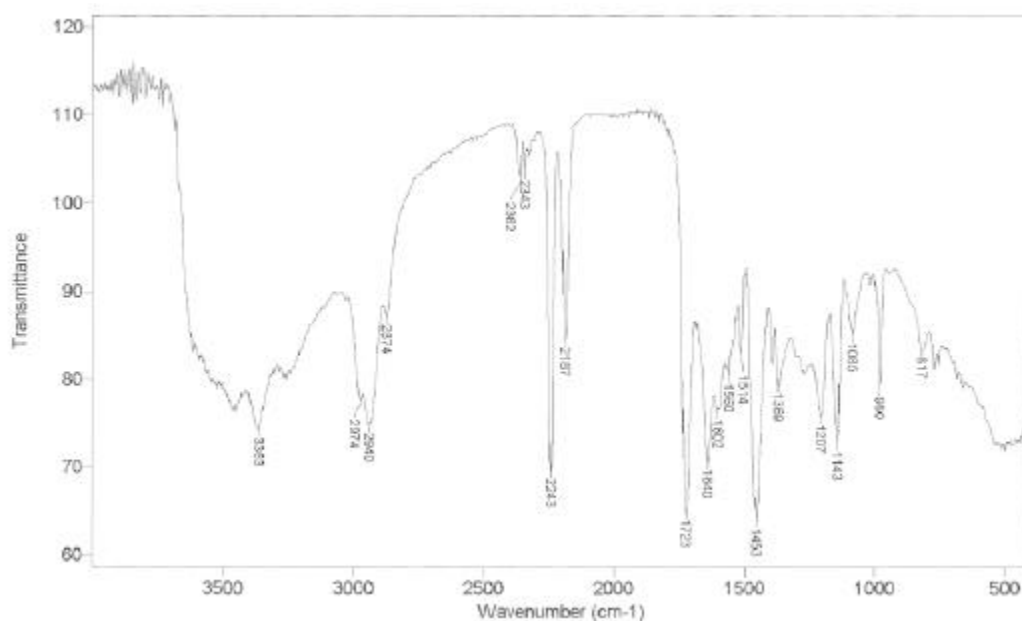


Abb. 3.13: IR-Spektrum von BiTT5, aufgenommen durch diffuse Rückstrahlspektrometrie auf KBr.

Tab. 3.6: IR-Absorptionen und deren Zuordnung.

Wellenzahl /cm <sup>-1</sup>	Zuordnung /44/
2874 / 2940	$\dot{\text{i}}\text{CH}_2/\text{CH}$
2243	$\dot{\text{i}}\text{CN}$
1723	$\dot{\text{i}}_{\text{ges. Ester}}$
1453	$\ddot{\text{a}}\text{CH}_2$

Von den Polymeren wurden außerdem noch <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen, um die Taktizitäten zu ermitteln und darüber Hinweise hinsichtlich der Kontrolle (z.B. Kettenend-Kontrolle) während des Kettenwachstumsschrittes zu erhalten. Diese zeigten, dass ausschließlich ataktisches Material erhalten wurde. Die Taktizitäten wurden anhand der Signale der Methinkohlenstoffatome ermittelt. Abbildung 3.14 stellt ein typisches <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dar. Der für die Bestimmung der Triaden (mm: 26.7 ppm, mr: 27.4 ppm, rr: 27.7 ppm /45/) benutzte Bereich ist vergrößert dargestellt.

In Tabelle 3.7 sind exemplarisch die mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ermittelten Triadenverteilungen von BiTT5, 11 sowie BiTT15 aufgeführt. Weiterhin sind zum Vergleich die Verteilungen eines mit *n*-BuLi sowie mit PhMgI in Toluol hergestellten PANs aufgeführt /7/. Weitere Verteilungen sind in Anhang A aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Taktizitäten der hergestellten „Polymere“ mit denen vergleichbar ist, welche mittels anionischer Polymerisation hergestellt wurden.

In Abbildung 3.15 ist ein Dreiecksdiagramm dargestellt, in welches Verteilungen von Triaden von PAN, welches auf unterschiedlich Weise hergestellt wurde, dargestellt sind /7/. Die durchgezogene Linie stellt die Taktizitäten dar, die mit Hilfe der Bernoulli-Statistik, welche von einer Kettenendkontrolle im Wachstumsschritt ausgeht, berechnet wurden. Untersuchungen von Kamide et al. /7/ zeigten, dass PAN, welches mit anionischen Initiatoren dargestellt wurde, auch mit anderen statistischen Methoden wie Markov 1. Art und 2. Art sowie

einer gemischten Statistik, nicht gut beschrieben werden kann. Dadurch können auf diese Weise auch hier keine Hinweise hinsichtlich der Kontrolle der Taktizitäten von PAN (z.B. Kettenend-Kontrolle) erhalten werden.

Tab. 3.7: Triadenverteilung des mit **5** und **11** in Toluol hergestellten „PANs“. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	BiTT5	BiTT11	BiTT15	<i>n</i> -BuLi <sup>b</sup> /7/	PhMgI <sup>c</sup> /7/
mm	32	31	31	28	32
mr	47	48	48	46	47
rr	21	21	21	26	21

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $C_I = 1$  mmol/L,  $C_5 = 20$  mmol/L,  $T_{BiTT5} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{BiTT11} = -30^\circ\text{C}$ ,  $T_{BiTT15} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 3$  h,  $C_{AN} = 1.5$  mol/L. <sup>b</sup> Lösemittel = Toluol, <sup>c</sup> Lösemittel = DMF.

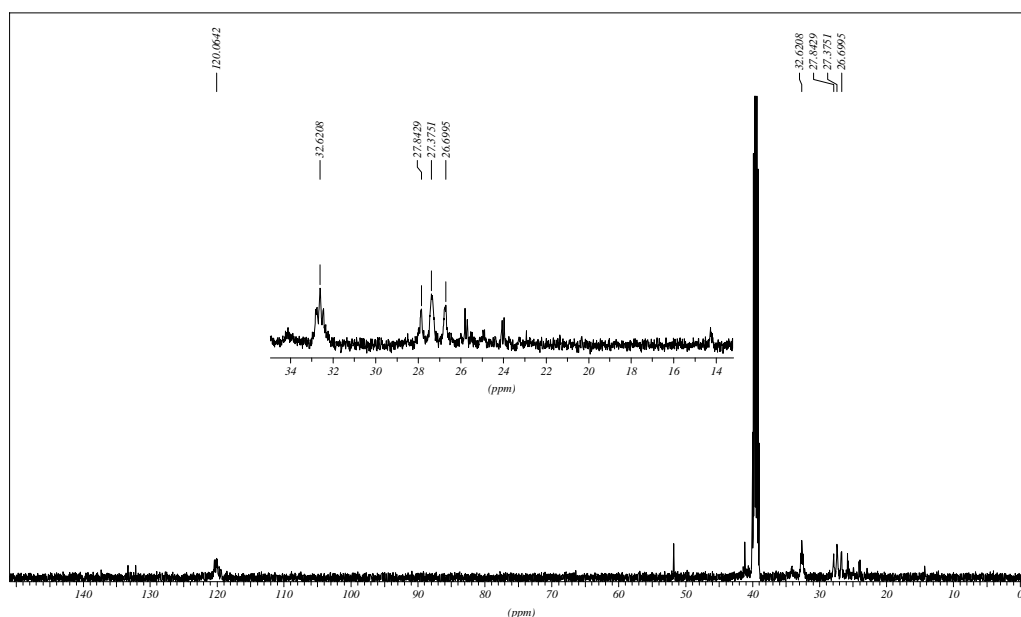


Abb. 3.14:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des gebildeten PANs BiTT5. Die Zuordnung der verschiedenen Signale erfolgte nach Kamide et al. /45/.

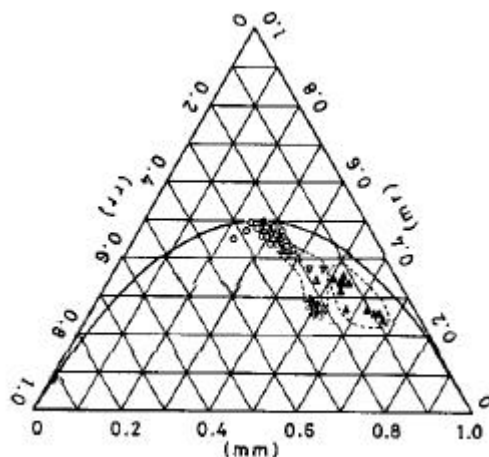


Abb. 3.15: Dreiecksdiagramm der Triadenverteilung von PAN, welches mit unterschiedlichen Methoden hergestellt wurde /7/. : Redoxinitiatoren; : anionische Initiatoren mit Ausnahme von Dialkylmagnesium; : Di-*n*-hexylmagnesium in Anisol; : Initiierung durch  $\alpha$ -Strahlung im AN-Urea Kanal Komplex; : Di-*n*-hexylmagnesium in Aromatischen Lösemitteln;  $\ddot{E}$ : Di-*n*-hexylmagnesium in *n*-Tridecane.

Insgesamt ist festzustellen, dass mit den ausgewählten Initiatorsystemen AN in Toluol nur schwer und ohne jede Stereokontrolle polymerisiert werden kann.

### 3.3 Polymerisationen von AN in DMF mit neutralen Zirkonocenen ohne und mit Coinitiator

#### 3.3.1 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte, kommt es in Toluol während der Polymerisation von AN zu einer Heterogenisierung. Dieses war nicht überraschend, da es sich bei Toluol um einen „Nichtlöser“ für PAN handelt. In weiteren Versuchsreihen wurde daher das polarere Dimethylformamid (DMF), welches gleichzeitig ein „Löser“ für PAN ist, eingesetzt. Außerdem wurde bei der anionischen Polymerisation von AN von Erussalimsky et al. /39/ beobachtet, dass die Aktivität ansteigt und der Anteil an Oligomeren sinkt, wenn anstelle von Toluol DMF verwendet wird.

Zunächst wurde eine Versuchsreihe mit dem einfachsten Zirkonocen, **3**, durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von **3** in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und die Polymerisation durch die Zugabe von AN gestartet. Die Konzentration an **3** wurde von 2 bis 20 mmol/L, die Reaktionstemperatur von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  sowie die Polymerisationszeit von 7.5 bis 60 Minuten variiert. Weiterhin wurden mit 0.75, 1.5 und 3 mol/L drei verschiedene Monomerkonzentrationen eingesetzt. Um eine durch Licht induzierte radikalische Polymerisation auszuschließen, wurde zusätzlich ein Versuch unter Lichtausschluss durchgeführt. Die allgemeine Polymerisationsvorschrift ist im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Wie sich zeigte, ist es im Gegensatz zur Polymerisation von AN in Toluol möglich, mit **3** bereits allein in DMF PAN in hoher Ausbeute darzustellen. Dabei ist die Polymerisation in einem breiten Temperaturintervall ( $T_P = -30$  bis  $60^\circ\text{C}$ ) und bereits nach 7.5 Minuten nachweisbar. Während der Polymerisationen wurde

bei keinem Versuch eine Eintrübung beobachtet, dafür aber eine Gelierung sowie eine Farbänderung der Reaktionslösung von farblos nach rot. Auffällig war außerdem, dass bei Zirkonocenkonzentrationen kleiner 10 mmol/L die Ausbeute an Polymer drastisch sank. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Tab. 3.8: Ergebnisse der Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  **3** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$C_{\text{AN}} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$t /$ min	$X^a /$ %	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^b$
DiD1	2	1.5	25	60	-	-	-	-
DiD2	5	1.5	25	60	17	14300	2,7	0.19
DiD3	10	1.5	25	60	84.9	23600	4,1	0.29
DiD4	15	1.5	25	60	85.8	21900	5,1	0.21
DiD5	20	1.5	25	60	83.5	22000	5,2	0.15
DiD6	20	1.5	25	30	83.9	23200	4,2	0.14
DiD7	20	1.5	25	15	80.5	36800	3,1	0.09
DiD8	20	1.5	25	7.5	70.8	30800	3,8	0.09
DiD9	20	0.75	25	60	86.6	13400	3,9	0.13
DiD10	20	3	25	60	96.9	52500	21,9	0.15
DiD11	20	1.5	-30	60	89.7	53500	3	0.07
DiD12	10	1.5	0	60	93.5	33500	3,1	0.22
DiD13	20	1.5	0	60	91.7	21400	5,3	0.17
DiD14	10	1.5	60	60	78.8	5200	5,8	1.22
DiD15	20	1.5	60	60	92.4	3500	8,6	1.06
DiD16 <sup>c</sup>	20	1.5	25	60	81.8	27100	3,8	0.12

<sup>a</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>b</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{PAN}} - M_{\text{Me}})$ ; <sup>c</sup> abgedunkelt.

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der erhaltenen Polymere liegen zwischen 3500 und 24200 g/mol. Die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) liegen zwischen 2.7 und 21.9 und die Initiatoreffizienz ( $f$ ) zwischen 0.07 und 1.22. Die Dispersionsindices verhalten sich antiproportional zu den mittleren Molmassen, d. h. das Polymer mit der größten mittleren Molmasse hat den kleinsten Dispersionsindex und umgekehrt. Eine Erhöhung der Zirkonocenkonzentration hat wenig Einfluss auf die mittleren Molmassen. Sie bleiben nahezu gleich. Aber der Dispersionsindex steigt bei höheren Zirkonocenkonzentrationen geringfügig an. Bei dem Versuch DiD16, welcher unter Lichtausschluss durchgeführt wurde, kann im Vergleich zu DiD5 eine leichte Änderung der mittleren Molmasse bzw. des Dispersionsindex beobachtet werden (DiD16:  $M_n = 27100$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.8$  versus DiD16:  $M_n = 22000$  g/mol,  $M_w/M_n = 5.2$ ). Die Initiatoreffizienz bleibt dagegen nahezu gleich ( $f_{DiD16} = 0.12$ ,  $f_{DiD5} = 0.15$ ). Es werden demnach ähnlich viele Polymerketten gestartet. Da bei DiD16 aber eigentlich keine Kraft vorhanden war (UV-Strahlung), die Radikale erzeugen könnte, wird eine radikalische Polymerisation als sehr unwahrscheinlich angesehen. Weiterhin wurde eine Temperaturabhängigkeit der mittleren Molmasse beobachtet. In Abb. 3.16 sind die GPC-Spektren der Polymere DiD5 ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ), 11 ( $T_P = -30^\circ\text{C}$ ), 13 ( $T_P = 0^\circ\text{C}$ ) sowie DiD15 ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ) dargestellt.

Die Verteilungen werden mit zunehmender Temperatur breiter, wodurch gleichzeitig auch die mittlere Molmasse beeinflusst wird. Die Verteilungen sind multimodal, was auf Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen hinweist. Die Oligomerbildung ist nicht so ausgeprägt ist, wie bei den Polymeren, welche in Toluol mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **11** hergestellt wurden.



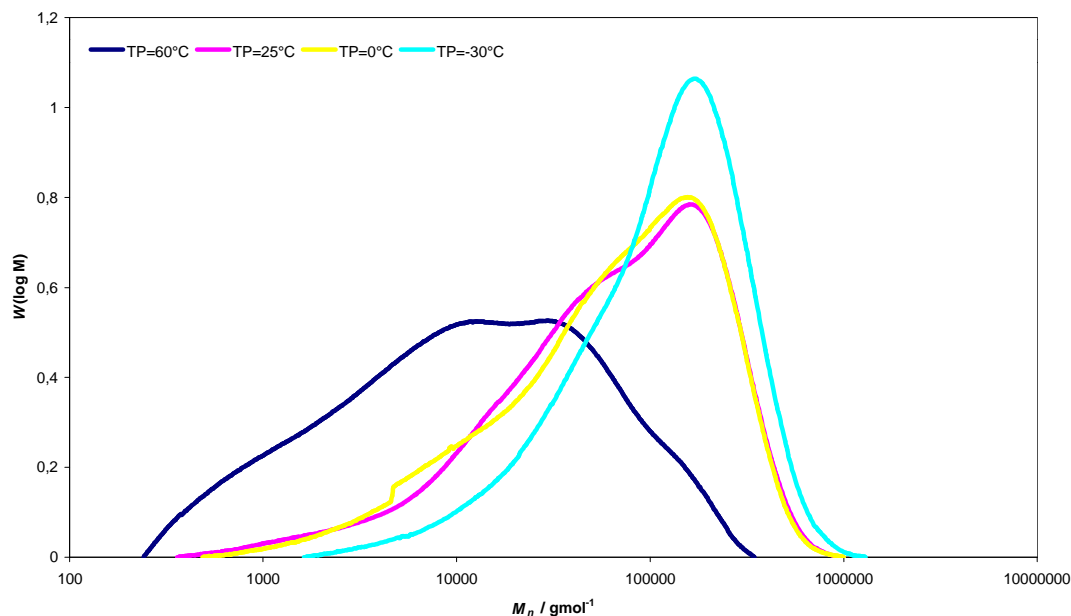


Abb. 3.16: GPC-Spektren der Versuche DiD5, 11, 13 und DiD15.

Um mehr Informationen über den Ablauf der Polymerisation zu erhalten, ist zum einen die Umsatz-Zeit-Beziehung (Abb. 3.17) zum anderen das Verhalten der mittleren Molmasse mit fortschreitender Zeit (Abb. 3.18) dargestellt. Für beide Diagramme wurden die Ergebnisse der Versuche DiD5 bis DiD8 verwendet. Deutlich erkennbar ist in Abbildung 3.17 die Abflachung der Kurve nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten. Der Umsatz beträgt zu keinem Zeitpunkt 100%, woraus, wie schon aus der Betrachtung der GPC-Spektren, auf das Vorliegen von Abbruchreaktionen geschlossen werden kann. Es handelt sich demnach nicht um eine „lebende“ Polymerisation. Weiterhin ist in Abbildung 3.17 keine ausgeprägte Initiierungsperiode<sup>1</sup> erkennbar. Allerdings weisen die sehr niedrigen Initiatoreffizienzen darauf hin, dass die aktiven Zentren dennoch in einer langsamen vorgelagerten Reaktion gebildet werden, oder darauf dass sie in einer vorgelagerten Reaktion deaktiviert werden. Als Startreaktion kommen zwei

<sup>1</sup> Das Kennzeichen einer Initiierungsperiode ist daher ein S-förmiger Verlauf. Bei einer Initiierungsperiode werden die aktiven Zentren in einer vorgelagerten langsamen Reaktion gebildet, wodurch zu Beginn der Polymerisation zunächst nur wenige Zentren vorhanden sind. Der Umsatz steigt nur gering, je mehr aktive Zentren gebildet werden, desto mehr Polymerketten werden gebildet und der Umsatz steigt rasch an.

Reaktionen in Frage, welche in Abbildung 3.19 dargestellt sind. Zum einen ist es die Insertion des Monomeren (AN) in die Zirkonocen-Methyl-Bindung unter Ausbildung der Ketimin-Struktur, zum anderen ist es die Aktivierung durch Abstraktion eines Methyl-Anions unter Ausbildung eines Carbanions.

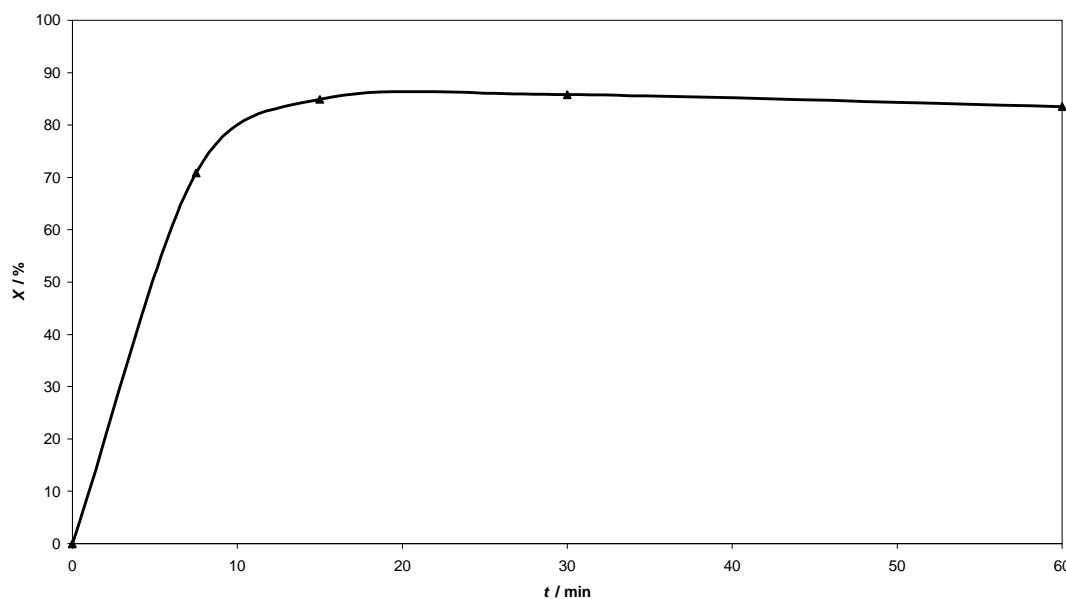


Abb. 3.17: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit **3**,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ .

Auch bei der Betrachtung von Abbildung 3.18 wird erkennbar, dass es sich nicht um ein „lebendes“ System handelt, da bei einer solchen, die mittlere Molmasse mit fortschreitender Polymerisationszeit linear ansteigt. Dies ist bei der Polymerisation von AN mit **3** in DMF jedoch nicht der Fall. Dass mit fortschreitender Zeit die mittlere Molmasse nach einer Reaktionszeit  $> 15$  Minuten abnimmt, kann daran liegen, dass die Kettenwachstumsreaktion im Vergleich zur Initiierungsreaktion sehr schnell ist, so dass zu einem späteren Zeitpunkt gebildete aktive Teilchen nur noch eine geringe Menge an AN vorfinden, wodurch die dann gebildeten Polymerketten kürzer sind.

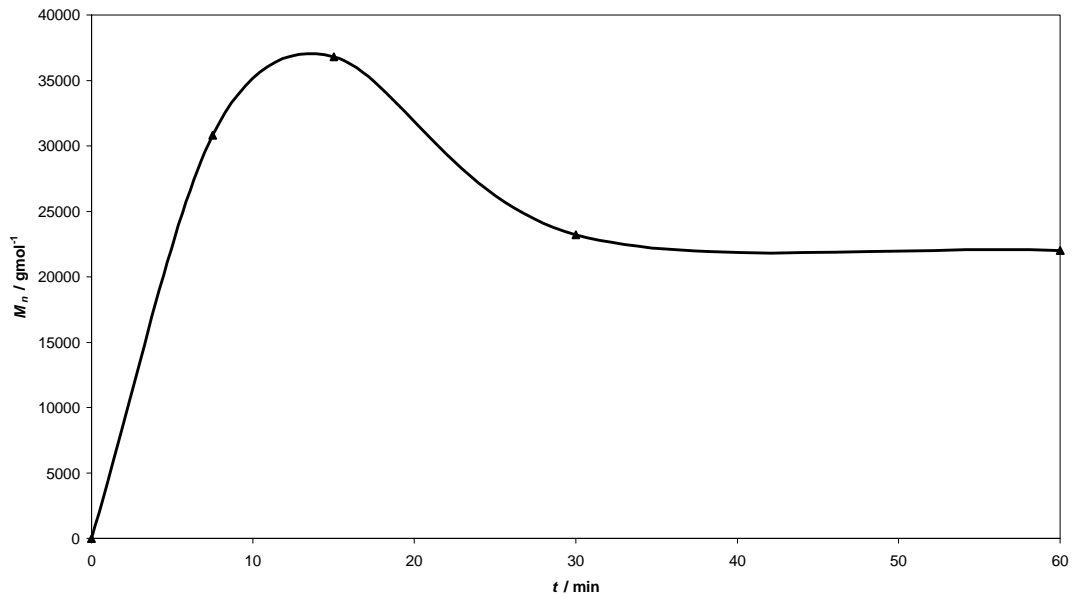


Abb. 3.18: Beziehung der mittleren Molmasse  $M_n$  und der Zeit  $t$  bei der Polymerisation von AN mit **3**,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk} = 20 \text{ mmol/L}$ .

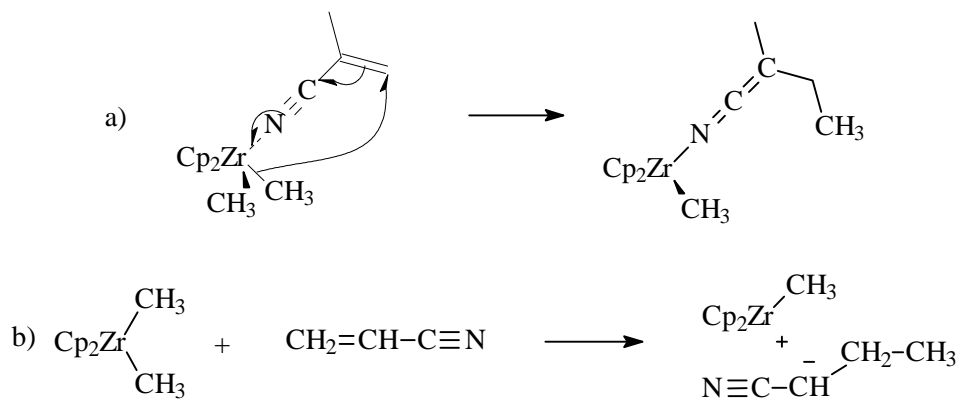


Abb. 3.19: Initiierungsreaktionen bei der Polymerisation von AN mit **3**: a) durch Insertion in die Zirkonocen-Methyl-Bindung unter Ausbildung der Ketimin-Struktur bzw. b) durch Übertragung eines Methylanions unter Ausbildung eines Carbanions.

Durch die exemplarische Aufnahme eines IR-Spektrums von DiD5 (Abb. 3.20) sollen, wie schon bei der Polymerisation von AN in Toluol, Hinweise auf die Art der Abbruchsreaktion gesammelt werden. Sinnvoll Molekülschwingungen des PANs zuzuordnen sind die Peaks bei 2870 bzw. 2938  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{iCH}_2/\text{CH}$ ), 2242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{iCN}$ ) und 1454  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{äCH}_2$ ). Der „Fingerprint“-Bereich unterhalb von 1400  $\text{cm}^{-1}$  wird für die Auswertung nicht in Betracht gezogen. Interessant ist der Bereich zwischen 1500 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ , in dem zwei Absorptionen bei 1666 und 1614  $\text{cm}^{-1}$  gut zu erkennen sind. Diese sind bei idealisiertem PAN nicht vorhanden und können nur durch Doppelbindungen z.B. durch eine Übertragungsreaktionen ( $\text{iC}=\text{C}$ ) oder eine Cyclisierung entlang der Polymerkette ( $\text{iC}=\text{N}$ ) erklärt werden, wie sie aus der anionischen Polymerisation bekannt ist (siehe auch Abb. 3.10 und Abb. 3.12). Bei der anionischen Polymerisation wurde die Cyclisierungsreaktion durch einen Angriff eines Initiatormoleküls auf ein Nitril erklärt werden. Dabei wird z.B. ein Alkyl-Anion auf einen Nitrilkohlenstoff übertragen, das dabei entstehende Nitren greift seinerseits die nächststehende Nitrilgruppe an und leitet damit die eigentliche Cyclisierung ein (Abb. 3.21). Die bei der Polymerisation mit **3** in DMF isolierten Polymere waren alle gelb. Da diese Farbe nur durch ein konjugiertes  $\pi$ -System erklärbar erscheint, ist anzunehmen, dass die Cyclisierung entlang der Polymerkette tatsächlich vorhanden ist, und somit zumindest eins der Signale der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen zuzuschreiben ist.

Die in Abbildung 3.21 dargestellte Abbruchreaktion würde aber nicht nur einen Abbruch des Kettenwachstums bedeuten, gleichzeitig würde gewissermaßen auch ein Teil von **3** „verbraucht“, da Moleküle von **3**, welche auf Grund der langsamen Initiierungsreaktion noch keine Polymerisation initiiert haben, auf diese Weise als potentielle Starter aus dem System quasi entfernt werden. Demnach würde es sich bei der unter Abbildung 3.21 gezeigten Reaktion also auch um eine Abbruchreaktion für **3** handeln.

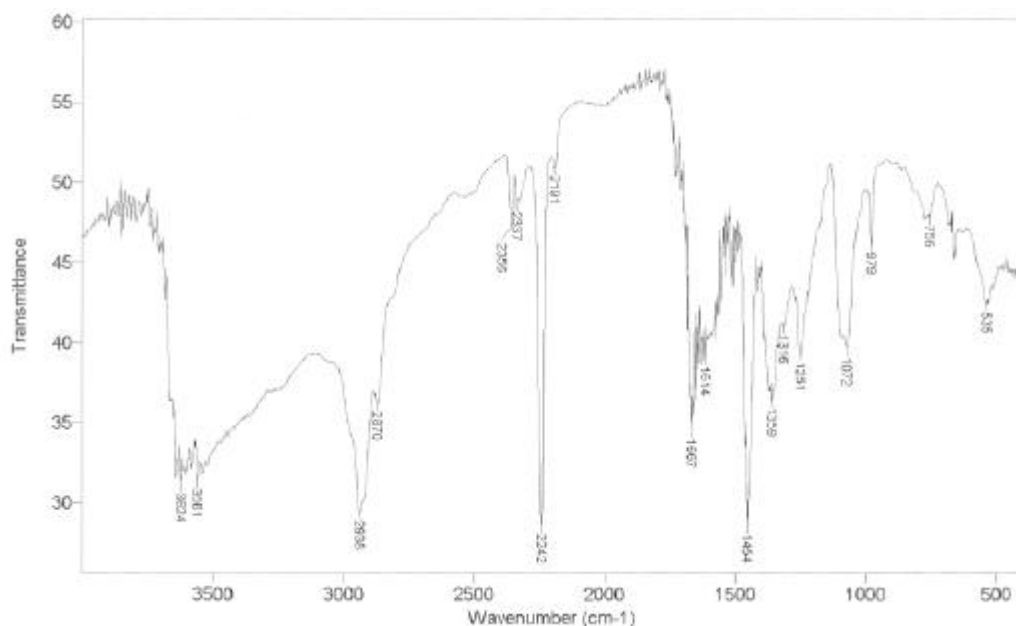


Abb. 3.20: IR-Spektrum von DiD5, aufgenommen durch diffuse Rückstrahlspektrometrie auf KBr.

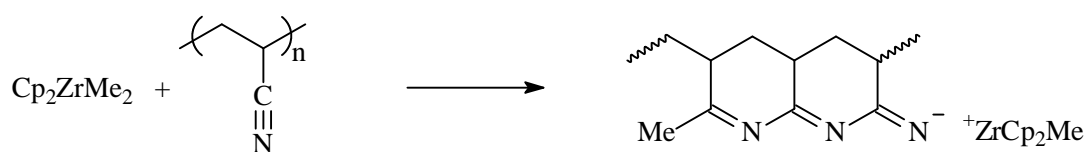


Abb. 3.21: Mögliche Abbruchreaktionen bei der Polymerisation von AN mit **3** durch Cyclisierung entlang der Polymerkette induziert durch **3**.

Um die Triadenverteilung der erhaltenen Polymere bestimmen zu können, wurde eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse durchgeführt, welche zeigte, dass nur ataktisches PAN erhalten wurde. Die Taktizitäten wurden wiederum anhand der Signale der Methinkohlenstoffatome (mm: 26.7 ppm, mr: 27.4 ppm, rr: 27.7 ppm) ermittelt /45/. In Tabelle 3.9 sind exemplarisch die mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Triadenverteilungen von DiD5, 11 sowie DiD15 aufgeführt. Die Triadenverteilungen weiterer Polymere sind in Anhang A aufgeführt. Die Verteilung der Taktizitäten erscheint geringfügig temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur ist ein leichtes Absinken der ataktischen Anteile (mr) zu Gunsten der stereospezifischeren Anteile (rr, mm) festzustellen.

Tab. 3.9: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  **3** in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	DiD5	DiD11	DiD15
mm	30	29	30
mr	45	49	46
rr	25	22	24

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_{\text{DiD5}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{DiD11}} = -30^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{DiD15}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

### 3.3.2 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$

Da nur mit **5** in Anwesenheit von **1** bzw. **11** eine Polymerisation von AN in Toluol möglich war und es sich somit im Vergleich zu **3** in Toluol um einen aktiveren Initiator handelt, ist es von Interesse auch das Polymerisationsverhalten von **5** allein in DMF zu testen. Auf Grund der bereits gemachten Erfahrungen könnte die Aktivität bzw. die Ausbeute prinzipiell höher werden. Zur Erinnerung: **5** besitzt grundsätzlich eine polymerisationsaktive Struktur, die obendrein so geartet ist, dass sie mit der Struktur verwandt ist (sie ist eine Kohlenstoffeinheit kürzer), welche bei der MMA-Polymerisation mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **10** während des Initiierungsschrittes entsteht (siehe auch Abb. 3.7). Ein eventuell kinetisch gehemmter Initiierungsschritt (sehr niedrige Initiatoreffizienz bei der Polymerisation von AN mit **3** allein in DMF) könnte so vermindert werden.

Die Durchführung erfolgte in der im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführten Weise. Variiert wurden die Konzentration an **5** von 2 bis 20 mmol/L, die Reaktionstemperatur von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  sowie die Polymerisationszeit von 7.5 bis 60 Minuten. Weiterhin wurden mit 0.75, 1.5 und 3 mol/L drei verschiedene Monomerkonzentrationen eingesetzt. Ein Versuch wurde unter Ausschluss von Licht durchgeführt, um eine, z.B. durch Licht induzierte, radikalische Polymerisation auszuschließen. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Es zeigte sich, dass die Ausbeute, im Vergleich zu den Polymerisationsversuchen, bei denen **3** als Initiator verwendet wurde, noch höher ist (DiD5:  $X = 83.5\%$ ; BiD5:  $X = 96\%$ ). Während der Polymerisationen wurde in allen Versuchen eine Gelierung sowie eine Farbänderung der Reaktionslösung von hell-gelb nach orange beobachtet. Auffällig war außerdem, dass bei Zirkonocenkonzentrationen kleiner 10 mmol/L die Ausbeute an Polymer

drastisch sank. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren wiederum hellgelb.

Tab. 3.10: Ergebnisse der Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2)_2$  **5** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$C_{\text{AN}} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$t /$ min	$X^a /$ %	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^b$
BiD1	2	1.5	25	60	-	-	-	-
BiD2	5	1.5	25	60	62.9	17400	4,4	0.58
BiD3	10	1.5	25	60	89.9	11000	6,6	0.66
BiD4	15	1.5	25	60	93.3	8700	7,6	0.58
BiD5	20	1.5	25	60	96	3700	19,1	1.07
BiD6	20	1.5	25	30	96.6	5300	11	0.74
BiD7	20	1.5	25	15	88.6	3900	18,3	0.93
BiD8	20	1.5	25	7.5	90.5	6200	10,7	0.59
BiD9	20	0.75	25	60	92.5	4100	9,8	0.46
BiD10	20	3	25	60	81.4	4100	19,8	1.63
BiD11	20	1.5	-30	60	98.4	17900	6,1	0.22
BiD12	10	1.5	0	60	96.3	24200	3,4	0.32
BiD13	20	1.5	0	60	96.6	5900	12,1	0.67
BiD14	10	1.5	60	60	81.6	2000	14,2	2.61
BiD15	20	1.5	60	60	99.2	2000	14,7	2.09
BiD16 <sup>c</sup>	20	1.5	25	60	98	7600	9,5	0.52

<sup>a</sup>  $X = m_{\text{PAN}} * 100 / m_{\text{AN}}$ , <sup>b</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{nPAN}} - M_{(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)})$ , <sup>c</sup> abgedunkelt.

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der erhaltenen Polymere liegen zwischen 2000 und 24200 g/mol, die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) zwischen 3.1 und 19.1 sowie die Initiatoreffizienz ( $f$ ) zwischen 0.22 und 2.61. Eine Erhöhung der Zirkonocenkonzentration hat einerseits ein Absinken der mittleren Molmasse zur Folge, andererseits wird der Dispersionsindex höher. Der Versuch BiD16,



welcher unter Lichtausschluss durchgeführt wurde, hat im Vergleich zu BiD5 eine höhere Molmasse sowie einen geringeren Dispersionsindex (BiD16:  $M_n = 3700$  g/mol,  $M_w/M_n = 19.1$  versus BiD16:  $M_n = 7600$  g/mol,  $M_w/M_n = 9.5$ ). Auch die Initiatoreffizienz ist deutlich niedriger ( $f_{DiD16} = 0.52$ ,  $f_{DiD5} = 1.07$ ). Eine radikalische Polymerisation kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde eine Temperaturabhängigkeit der mittleren Molmasse beobachtet. In Abb. 3.22 sind die GPC-Spektren der Polymere BiD5 ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ), 11 ( $T_P = -30^\circ\text{C}$ ), 13 ( $T_P = 0^\circ\text{C}$ ) sowie BiD15 ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Verteilungen mit zunehmender Temperatur breiter werden, wodurch gleichzeitig auch die mittlere Molmasse beeinflusst wird. Mit steigender Temperatur ist weiterhin ein zunehmender Anteil an Oligomeren deutlich zu erkennen.

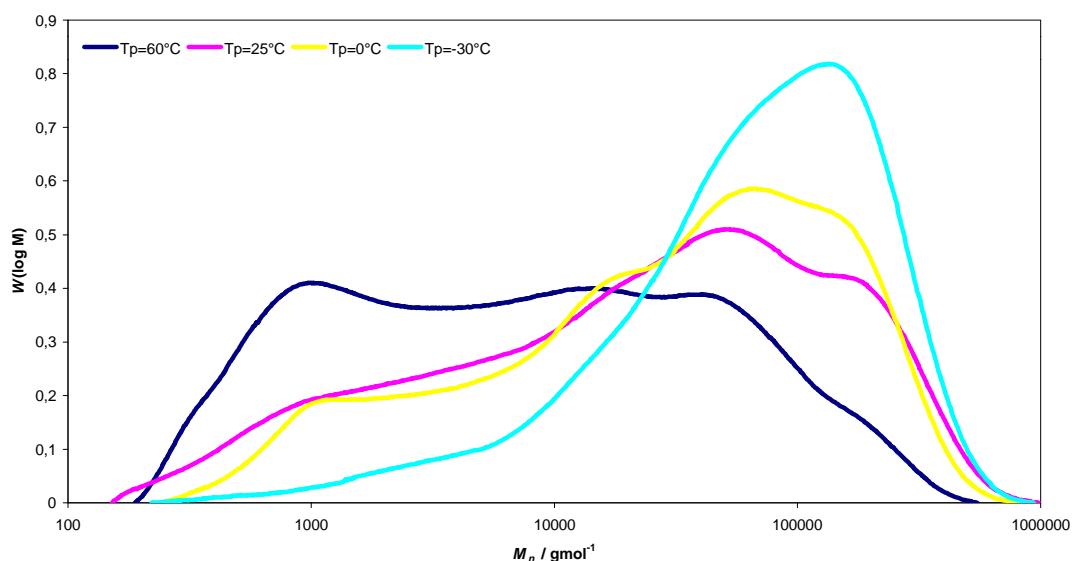


Abb. 3.18: GPC-Spektren der Versuche BiD5, 11, 13 und BiD15.

Auch bei der Polymerisation von AN mit **5** wurden Versuche mit einer unterschiedlichen Reaktionszeit durchgeführt (BiD5 - 8). Auf diese Weise ist das Verhalten des Umsatzes bezogen auf die Zeit (Abb. 3.23) sowie das entsprechende Verhalten der mittleren Molmasse (Abb. 3.24) darstellbar. In

beiden Abbildungen sind zusätzlich die Kurven dargestellt, die bei der Polymerisation von AN mit **3** in DMF erhalten wurden. Deutlich erkennbar ist in Abbildung 3.23, dass bei den Versuchen mit **5** als Initiator die Aktivität höher ist, was sich in einem größeren Umsatz bei gleicher Reaktionszeit äußert. Der Einsatz eines voraktivierten Zirkonocens hatte demnach den erwarteten Effekt. Dennoch handelt es sich auch bei dieser Polymerisation nicht um eine „lebende“ Polymerisation, was ja schon aus den GPC-Spektren ersichtlich war, zum einen wegen der breiten Verteilungen zum anderen wegen der nicht zu vernachlässigenden oligomeren Anteile im Polymer. Deutlich zu erkennen in dem Umsatz-Zeit-Diagramm eine Abflachung der Kurve (BiD) bei einer Reaktionszeit  $> 7.5$  Minuten, außerdem beträgt der Umsatz zu keinem Zeitpunkt 100%. Im weitesten Sinne ähneln sich die beiden Kurven und bei der Polymerisation mit **5** ist ebenfalls, wie schon bei der Polymerisation mit **3** als Initiator, keine ausgeprägte Initiierungsperiode erkennbar.

Bei dem Vergleich der Initiatoreffizienzen, der mittleren Molmassen und der Dispersionsindices fallen größere Unterschiede auf. Die Initiatoreffizienz beträgt bei einer Reaktionszeit von 60 Minuten und einer Polymerisationstemperatur von 25°C, d.h. bei den Versuchen DiD5 bzw. BiD5, 0.15 bzw. 1.07. Darin zeigt sich eine unterschiedliche Qualität der beiden Initiatoren. Als zweites Beispiel sollen die Versuche mit einer Reaktionszeit von 7.5 Minuten dienen. Auch hier ist die Effizienz bei der Polymerisation mit **5** als Initiator deutlich höher (z.B.  $f_{BiD8} = 0.59$  vs.  $f_{DiD8} = 0.09$ ). Eine Initiatoreffizienz  $< 1$ , welche auch bei einigen weiteren Versuchen festgestellt wurde, weist auch hier auf das Vorliegen einer Initiierungsreaktion hin, welche jedoch bei der Polymerisation von AN in DMF mit **5** deutlich schneller ist, als die entsprechende Reaktion bei der Polymerisation mit **3**. Als Startreaktion kommen auch hier zwei Reaktionen in Frage, welche in Abbildung 3.25 dargestellt sind. Zum einen ist es eine intramolekulare Michael-Addition einer Enolatgruppe ( $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ) an ein koordiniertes AN-Molekül,

(a)) zum anderen ist es die Aktivierung durch intermolekulare Michael-Addition einer Enolatgruppe unter Ausbildung eines Carbanions (b)).

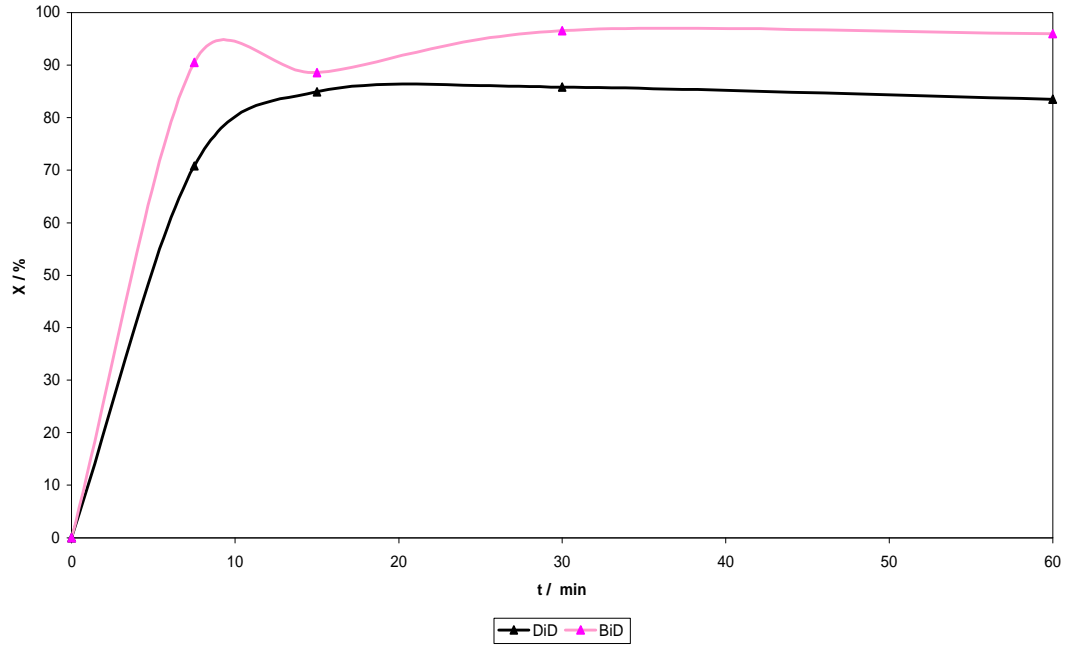


Abb. 3.23: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit **5** (BiD) bzw. **3** (DiD),  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk} = 20 \text{ mmol/L}$ .

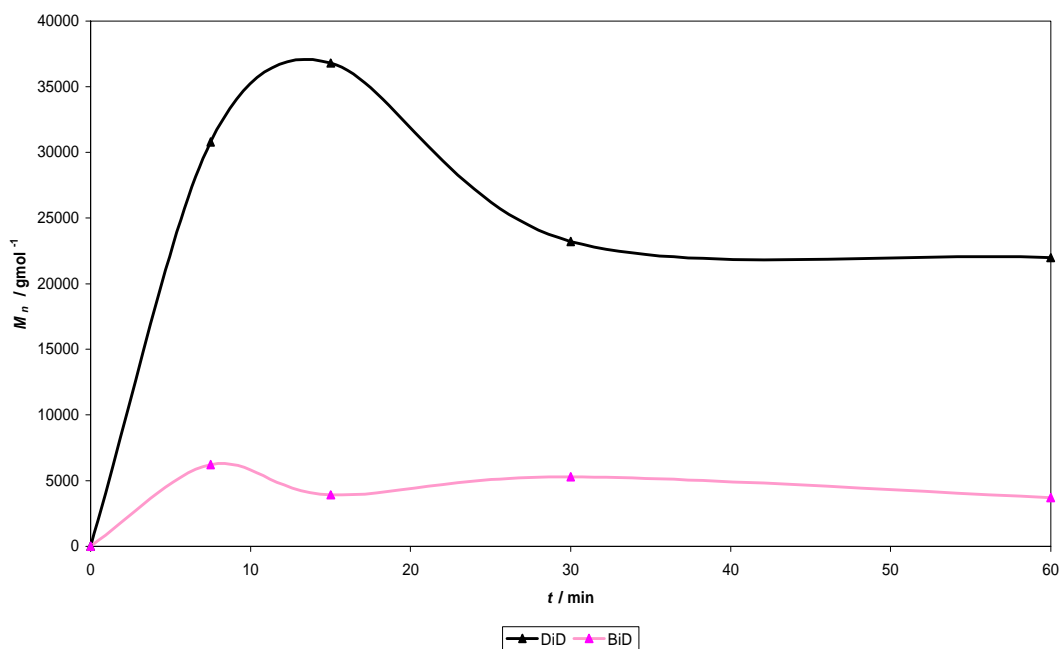


Abb. 3.24: Beziehung der mittleren Molmasse  $M_n$  und der Zeit  $t$  bei der Polymerisation von AN mit **5** (BiD) bzw. **3** (DiD);  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk} = 20 \text{ mmol/L}$ .

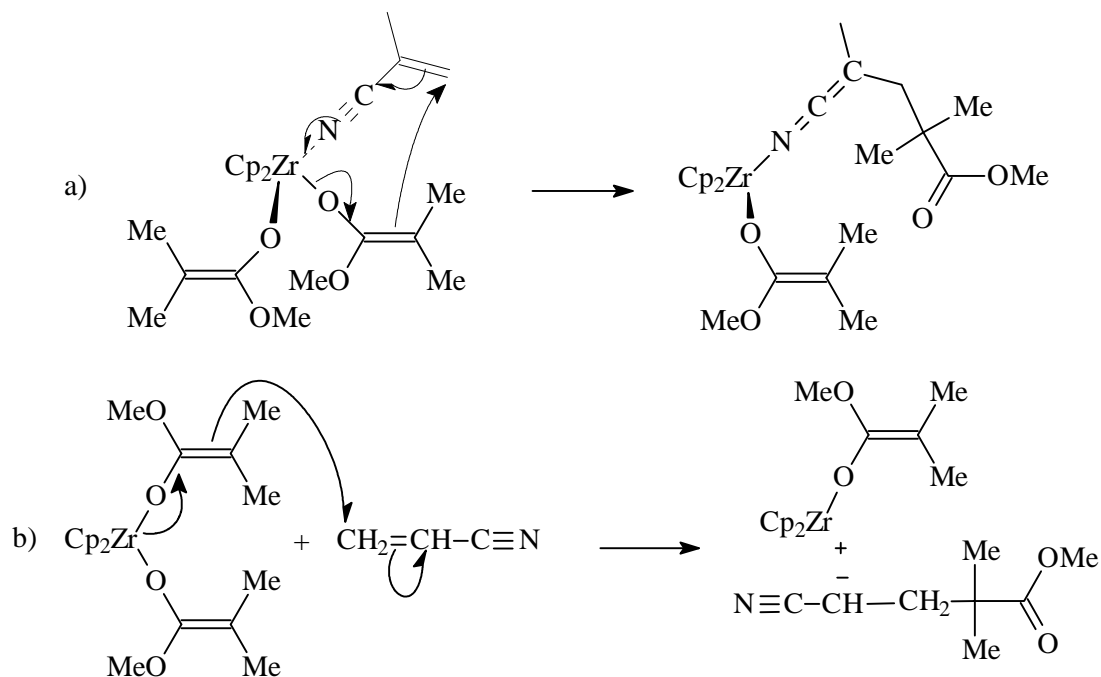


Abb. 3.25: Startreaktionen bei der Polymerisation von AN mit **5** a) durch intramolekulare Michael-Addition einer Enolatgruppe ( $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ) an ein koordiniertes AN-Molekül, b) durch intermolekulare Michael-Addition einer Enolatgruppe unter Ausbildung eines Carbanions.

Eine Betrachtung der Initiatoreffizienz bei der Polymerisation von AN mit **5** als Initiator in DMF zeigt aber auch, dass Übertragungsreaktionen vorhanden sein müssen. Mehrere Versuche weisen eine Effizienz auf, die über 1 liegt. Demnach werden mehr Polymerketten gebildet als aktive Zentren gebildet werden sollten. Eine Initiatoreffizienz über 1 wurde bei den Versuchen BiD5 ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_5 = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $t_P = 60 \text{ min}$ ), BiD10 ( $C_{AN} = 3 \text{ mol/L}$ ) und BiD14/15 ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ). Bei diesen Versuchen wird aus unterschiedlichen Gründen die Übertragungsreaktion begünstigt. Bei den zuerst genannten Versuchen, BiD5 und BiD10, ist zum einen die Konzentration an aktiven Zentren und damit an Polymerketten (BiD5), zum anderen die Monomerkonzentration (BiD10) hoch, was einen positiven Effekt auf die vorgestellte Abbruchreaktion hat. Die sehr hohen Werte der Initiatoreffizienz bei den Versuchen mit einer Polymerisationstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  sind zusätzlich auf die allgemein durch Temperaturerhöhung vorhandene Geschwindigkeitszunahme aller Reaktionen zu erklären. Ein zweiter Grund für die hohen Initiatoreffizienzen könnte aber auch eine Initiierung durch beide Enolat-Gruppen von **5** sein.

Bei Betrachtung der Abbildung 3.24 wird ein weiteres Mal erkennbar, dass es sich nicht um ein „lebendes“ System handelt, und Abbruchreaktionen vorliegen müssen. Im Gegensatz zu der Polymerisation von AN mit **3** allein ist die Abnahme der mittleren Molmasse nicht so ausgeprägt. Nach einer Reaktionszeit von 7.5 Minuten beträgt die mittlere Molmasse  $6200 \text{ g/mol}$  und nach 60 Minuten  $3700 \text{ g/mol}$ . Der Unterschied der mittleren Molmassen der mit **3** (DiD) bzw. **5** (BiD) hergestellten Polymere, ist dadurch zu erklären, dass zum einen die Initiierungsreaktion bei **5** scheinbar schneller ist als die bei **3**, so dass zu Beginn mehr aktive Zentren vorhanden sind, die sich die gleiche Anzahl an Monomerteilchen teilen, so dass die Polymerketten kürzer werden. Zum anderen zeigen die GPC-Spektren bzw. die Dispersionsindices, die bei der Polymerisation

mit **5** zum Teil sehr hohe Werte aufweisen, und die Initiatoreffizienzen, dass nicht nur die Aktivität mit **5** größer ist als von **3**, sondern auch dass eine größere Anzahl an Nebenreaktionen, bzw. Übertragungsreaktionen stattfindet.

Um weitere Hinweise über die Nebenreaktionen zu erhalten, wurde exemplarisch ein IR-Spektrum von BiD5 aufgenommen (Abb. 3.26). Die Standardabsorptionen von PAN sind bei  $2872 / 2939 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{iCH}_2/\text{CH}$ ),  $2243 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{iCN}$ ) und bei  $1454 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{äCH}$ ) zu finden. Daneben ist eine Absorption bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar, welche durch die Valenzschwingung einer Carbonylgruppe eines gesättigten Esters ( $\text{i}_{\text{ges.Ester}}$ ) erklärt werden kann, wie sie sich an jedem Ende einer Polymerkette befinden sollte. Besonders interessant ist der Bereich von  $1500$  bis  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , da in diesem Bereich die Valenzschwingungen von Doppelbindungen vorhanden sind. In Abb. 3.26 sind dort drei Absorptionen bei  $1666$ ,  $1632$  und  $1588 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Als Doppelbindungen kommen C=C- und C=N-Bindungen in Frage, welche bei Übertragungsreaktionen (Abb. 3.9) oder durch eine Cyclisierung entlang der Polymerkette entstehen, die ähnlich induziert wird, wie sie z.B. in Abbildung 3.21 für die Polymerisation von AN mit **3** dargestellt ist. Denkbar ist aber auch, dass bei der Polymerisation von AN mit **5** die Cyclisierung entlang der Polymerkette durch eine intramolekulare Methylgruppenübertragung von der Methylestergruppe, welche bei der Initiierung aus der ursprünglichen Enolatgruppe gebildet wurde, auf einen Nitrilkohlenstoff induziert (Abb. 3.27) wird. Eine ähnliche Initiierung einer Cyclisierung ist für Nitrile bekannt /46/. So kann eine Carbonsäure, die z.B. durch Hydrolyse einer Nitrilgruppe entsteht, einen nucleophilen Angriff auf die nächststehende Nitrilgruppe starten, wobei gleichzeitig ein Proton auf den Stickstoff übertragen wird. Dieses Proton kann dann in einer Kettenreaktion immer weiter übertragen werden, wodurch eine Cyclisierung entlang der Polymerkette stattfindet.

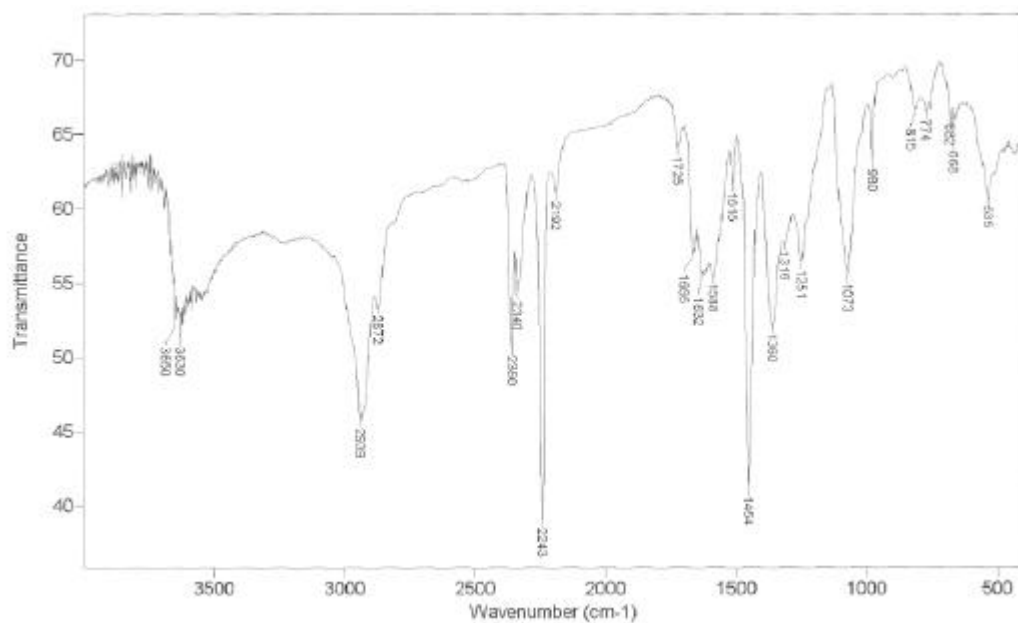


Abb. 3.26: IR-Spektrum von BiD5, aufgenommen durch diffuse Rückstrahl-spektrometrie auf KBr.

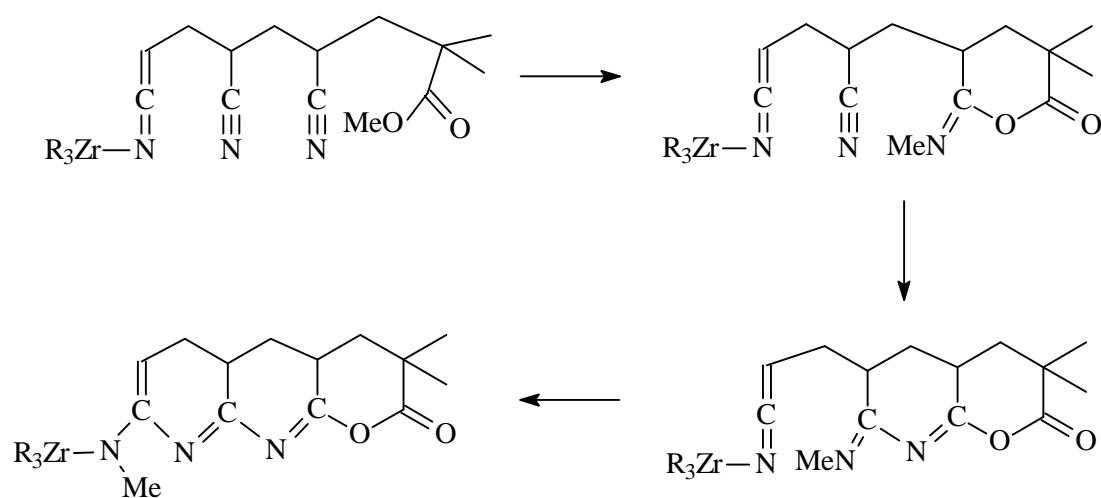


Abb. 3.27: Cyclisierung entlang der Polymerkette durch intramolekulare Methylgruppenübertragung von der Methylester-Gruppe auf einen Nitrilkohlenstoff.

Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse der gebildeten Polymere zeigte, dass diese ataktisch aufgebaut sind. In Tabelle 3.11 sind exemplarisch die ermittelten

Triadenverteilungen von BiD5, 11 sowie BiD15 aufgeführt. Die Triadenverteilungen weiterer Polymere befinden sich in Anhang A. Es ist eine Temperaturabhängigkeit der Taktizitäten zu beobachten, welche sich durch ein geringfügiges Ansteigen der Isotaktizität (mm) bei gleichzeitigem Absinken der Syndio- (rr) sowie der Ataktizität (mr) äußert.

Tab. 3.11: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  **5** in DMF hergestellten PAN.<sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	BiD5	BiD11	BiD15
mm	30	28	31
mr	46	48	45
rr	24	24	23

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_{\text{BiD5}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{BiD11}} = -30^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{BiD15}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

Insgesamt ist festzustellen, dass durch den Wechsel des Lösemittels von Toluol zu DMF die Aktivität der Zirkonocene **3** und **5** deutlich gesteigert werden konnte. In DMF kann schon mit **3** bzw. **5** allein eine Polymerisation von AN erreicht werden. Dabei erweist sich **5** als der aktivere Katalysator, so dass sich die Überlegung als richtig erwiesen hat, den Initiierungsschritt zu vereinfachen und ein Zirkonocen mit einer bereits polymerisationsaktiven Struktur zur Polymerisation von AN einzusetzen. Die Ergebnisse welche unter 3.3.1 und 3.3.2 erhalten wurden, können mit normalen Überlegungen einer anionischen Polymerisation (Initiierung, Nebenreaktionen, Stereospezifität, etc.) gedeutet werden. Eine stereospezifische Polymerisation wurde nicht beobachtet.



### 3.3.3 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Nach der Untersuchung des Polymerisationsaktivität der reinen Initiatoren **3** und **5** bei der Polymerisation von AN in DMF, wurde nunmehr das Verhalten dieser Initiatoren in Anwesenheit des Coinitiators **1** untersucht. Das entspricht dann der vollständigen Äquivalenz zum MMA-System (Collins-System). Interessant ist die Frage, ob und wenn ja in welchem Umfang sich das Polymerisationsverhalten in Gegenwart eines Coinitiators ändert.

Zunächst wurde mit **3** und **10** eine Versuchsreihe nach dem bereits vorgestellten Muster durchgeführt. **10** wurde in situ durch Zugabe von **1** zu **3** im Unterschuss hergestellt. In der Versuchsreihe wurde **3** in Konzentrationen von 2 bis 20 mmol/L sowie **1** in Konzentrationen von 1 bzw. 2 mmol/L eingesetzt. Weiterhin wurde die Reaktionstemperatur zwischen  $-30^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  sowie die Polymerisationszeit von 30 – 120 Minuten variiert. Außerdem wurden drei verschiedene Monomerkonzentrationen: 0.75, 1.5 und 3 mol/L eingesetzt. Die allgemeine Versuchsdurchführung ist im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Wie sich zeigte, konnte im Gegensatz zu den Versuchen ohne **1** bzw. **10** ( $X_{\text{DiD}8(7.5\text{min})} = 70.8 \%$ ,  $X_{\text{DiD}11(-30^\circ\text{C})} = 89.7 \%$ ) PAN nur bei erhöhter Temperatur ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ) oder bei längerer Polymerisationszeit ( $t_P = 120 \text{ min}$ ) nachgewiesen werden. Offensichtlich übt hier der Coinitiator einen erheblichen Einfluss aus. Während der Polymerisation wurde eine Farbänderung von farblos nach rot beobachtet, eine Fällungspolymerisation dagegen nicht. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) liegen zwischen 5000 und 7600 g/mol, die Dispersionsindices zwischen 6.8 und 9 und die Initiatoreffizienz zwischen 0.43 und 1.16. Wie in den vorangehenden Versuchsreihen ohne Coinitiator verhalten sich die Dispersionsindices antiproportional zu den Molmassen. Außerdem werden die Molmassenverteilungen mit steigender Temperatur breiter, was in Abbildung 3.28 gut zu erkennen ist. Aus den GPC-Spektren ist auch ersichtlich, dass ein nicht vernachlässigbarer Anteil an Oligomeren enthalten ist.

Tab. 3.12: Ergebnisse der Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  **3** und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$ <i>a</i>	$C_{\text{AN}}/$ mol L <sup>-1</sup>	$T/$ °C	$t/$ min	$X^b/$ %	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^d$
DiDT1	1	1.5	25	60	-	-	-	-
DiDT2	4	1.5	25	60	-	-	-	-
DiDT3	9	1.5	25	60	-	-	-	-
DiDT4	14	1.5	25	60	-	-	-	-
DiDT5	19	1.5	25	60	6.5	-	-	-
DiDT6	19	1.5	25	120	81.2	7600	6.8	0.43
DiDT7	19	1.5	25	30	-	-	-	-
DiDT8	19	0.75	25	60	-	-	-	-
DiDT9	19	3	25	60	10.3	-	-	-
DiDT10	19	1.5	-30	60	-	-	-	-
DiDT11	9	1.5	0	60	-	-	-	-
DiDT12	19	1.5	0	60	-	-	-	-
DiDT13	9	1.5	60	60	81.1	5600	9.0	1.16
DiDT14	19	1.5	60	60	90.5	5000	9.0	0.73
DiDT15	9 <sup>c</sup>	1.5	25	60	-	-	-	-

<sup>a</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 1$  mmol/L, die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von **3** mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>c</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 2$  mmol/L, <sup>d</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{PAN}} - M_{\text{Me}})$ .

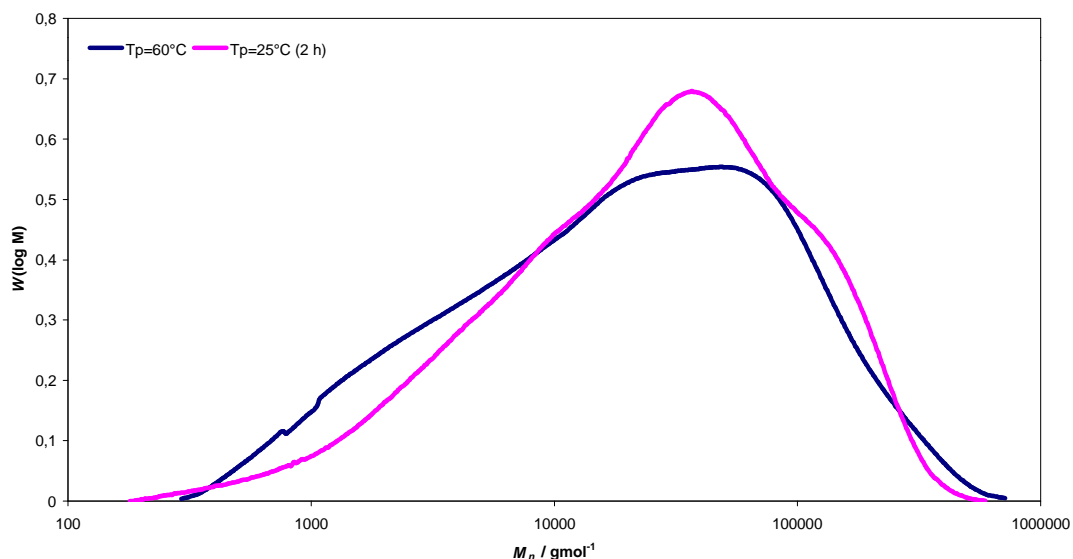


Abb. 3.28: GPC-Spektren der Versuche DiDT6 und DiDT14.

Eine Betrachtung der Umsatz-Zeit-Beziehung (Abb. 3.29) und der Korrelation von mittlerer Molmasse und Zeit (Abb.3.30) zeigt deutlich, dass im Gegensatz zur Polymerisation von AN mit **3** allein in DMF mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **10** eine Polymerisation erst nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten einsetzt. Die Anwesenheit von Zirkonocen-kationen hat demnach eine inhibierende Wirkung, die erst nach über 60 Minuten aufhört. Allgemein reagiert bei einer Inhibierungsreaktion ein Inhibitor mit einem aktiven Zentrum unter Ausbildung einer nicht mehr wachstumsfähigen Spezies<sup>2</sup>, wobei der Inhibitor „verbraucht“ wird. Die Inhibierung hält so lange an, bis keine Inhibitoren mehr vorhanden sind, die Zeitspanne wird Inkubationszeit genannt /47/. Wirken bei der Polymerisation von AN mit dem Initiatorsystem **3** und **10** nun die Zirkonocen-kationen (**10**) als Inhibitor muss also auch eine „Verbrauchs“-Reaktion vorhanden sein. Denkbar wäre eine Ligandenaustauschreaktion, wie sie

<sup>2</sup> Ein Beispiel für einen Inhibitor ist Hydrochinon. Es wird als Radikalfänger zu Monomeren, z.B. zu MMA, zugesetzt, um eine z.B. durch Licht induzierte Polymerisation zu verhindern. Es fängt die gebildeten reaktiven MMA-Radikale unter Ausbildung eines stabilen, nicht mehr wachstumsaktivem Radikals ab.

in Abbildung 3.31 dargestellt ist. Gebildet würde dabei Zirkonocendimethyl (**3**) und ein Zirkonocen-kation mit Ketimin-Struktur. Auf Grund des Elektronenmangels am Zirkonium würde die Ketimingruppe über den Stickstoff stärker gebunden als beim neutralen Zirkonocen, wodurch die Reaktivität der vorher polymerisationsaktiven Ketimin-Struktur stark eingeschränkt bzw. gleich Null werden könnte.

Ein Beispiel für eine ähnliche Ligandenaustauschreaktion konnte von Ferez durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Versuche bei der Bildung des Zirkonocen-kations **12** nachgewiesen werden /48/. Dabei wurde **12** ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}^+$ ) in situ durch Zugabe einer Lösung von **1** im Unterschuss zu einer Lösung von **8** ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMeCMe}_2)$ ) erzeugt. Ferez konnte zeigen, dass zusätzlich zu **8** und **12**  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMeCMe}_2)_2$ , d.h. **5**, in der Reaktionsmischung vorhanden ist sowie  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Abbildung 3.32 stellt in einer vereinfachten Form diesen Austausch dar.

Nach dem Ende der Inhibierungsperiode findet scheinbar eine ähnliche Polymerisation statt, wie bei der Polymerisation ohne den Coinitiator **1**. Denn dann werden ähnliche Ausbeuten erhalten ( $X_{\text{DiDT6120min}} = 81.2\%$  vs.  $X_{\text{DiD560min}} = 83.5\%$ ). Der Wechsel der Farbe der Polymerlösung von farblos nach rosa sowie die Farbe der erhaltenen Polymere, hell-gelb, ist zwar zeitlich verzögert zu beobachten aber dennoch in beiden Fällen gleich. Allerdings unterscheiden sich die mittleren Molmassen:  $M_n \text{ DiDT6120min} = 7600$  vs.  $M_n \text{ DiD560min} = 22000$  g/mol. Da nicht genügend Messpunkte zwischen 60 und 120 Minuten vorhanden sind, kann an Hand der Abbildung 3.29 und 3.30 keine Aussage über das Vorhandensein möglicher Abbruchreaktionen gemacht werden. Allerdings weisen die breiten Molmassenverteilungen bzw. die hohen Dispersionsindices allgemein auf Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen hin.

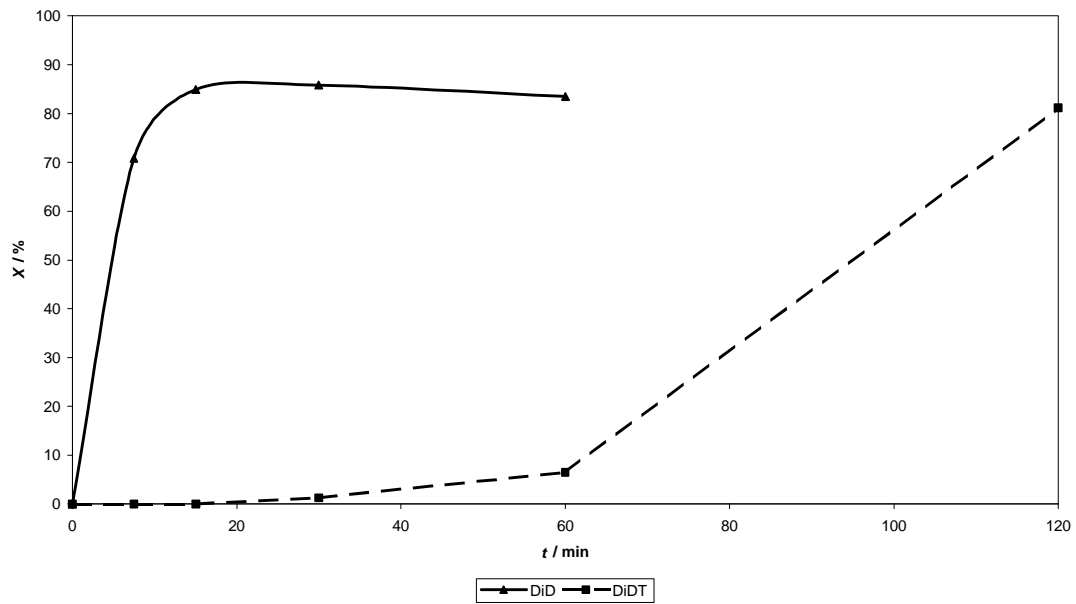


Abb. 3.29: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit **3** und **1** bzw. **10** (DiDT) sowie mit **3** allein (DiD),  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk,brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ .

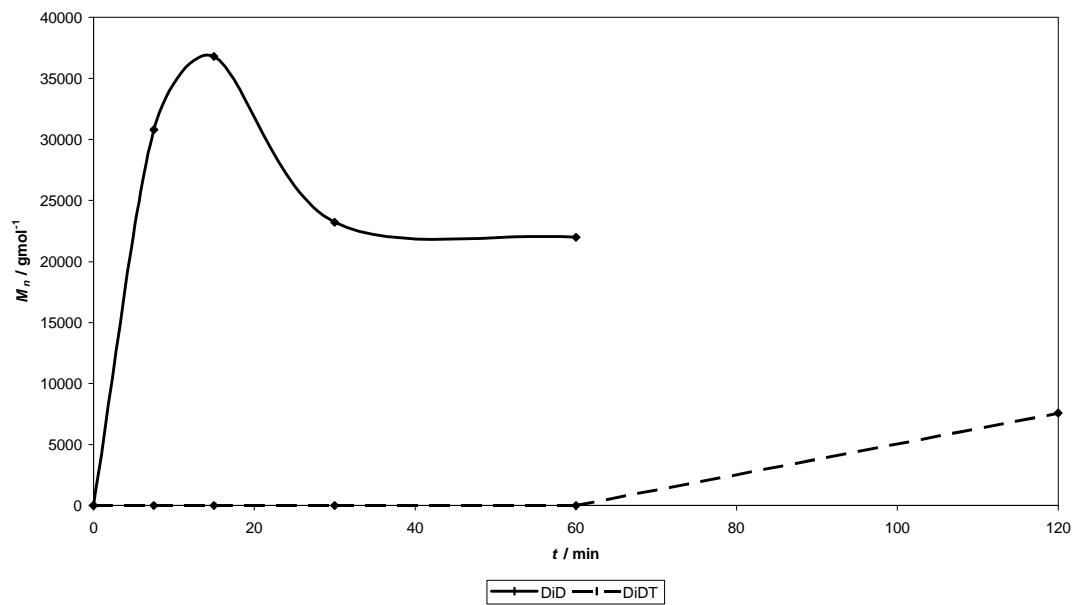


Abb. 3.30: Beziehung der mittleren Molmasse  $M_n$  und der Zeit  $t$  bei der Polymerisation von AN mit **3** und **1** bzw. **10** (DiDT) und mit **3** allein (DiD);  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk,brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ .

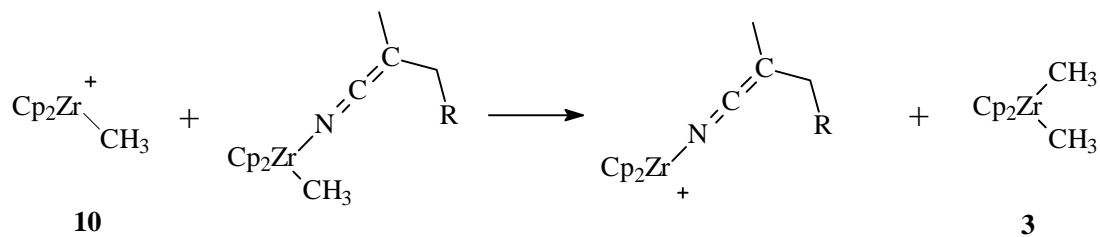


Abb. 3.30: Denkbare Inhibierungsreaktion der Zirkonocenkationen **10** mit einem aktiven Zentrum, welches als Ketimin dargestellt ist.

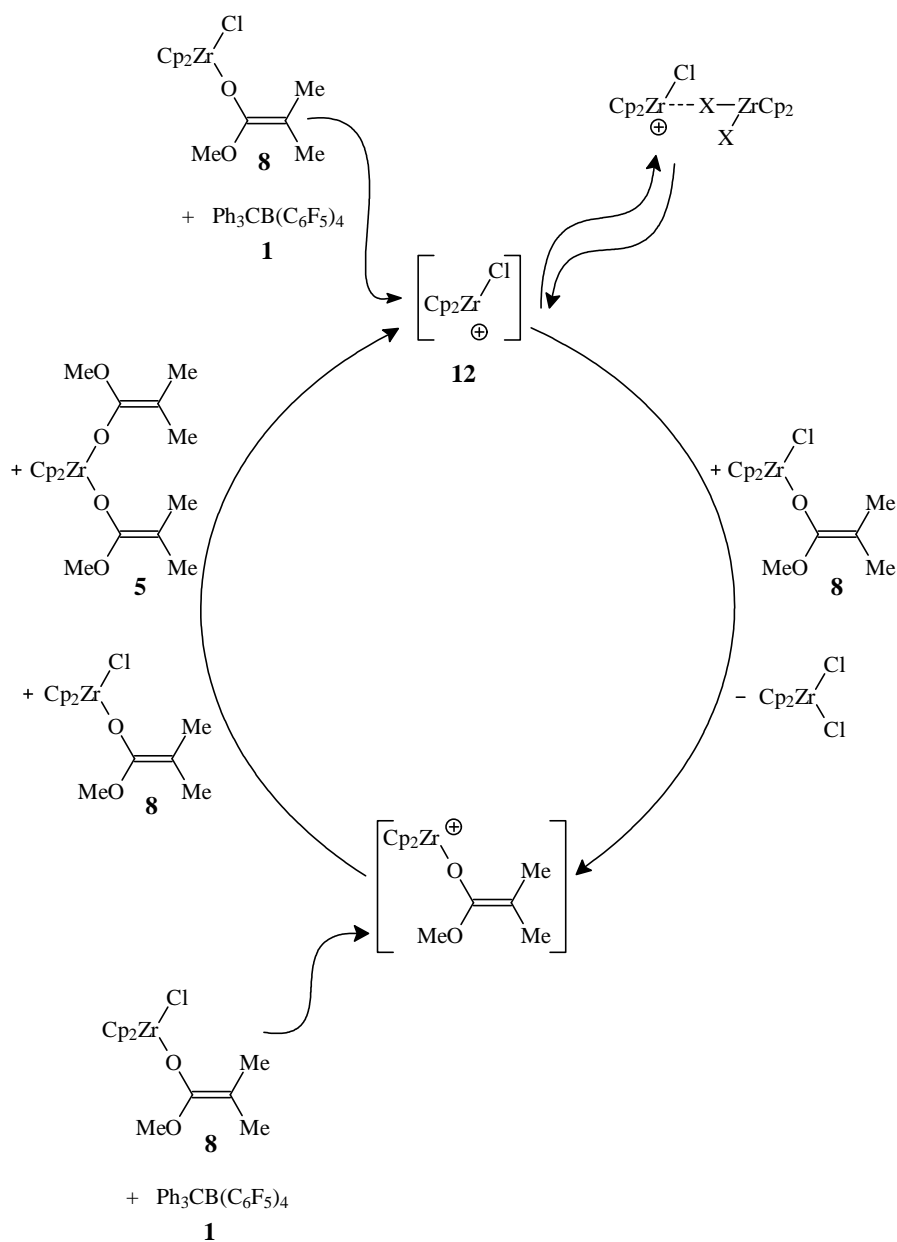


Abb. 3.28: Ligandenaustauschreaktion bei der Darstellung des Zirkonocenkations **12** durch Umsetzung von **8** mit einem Unterschuss an **1** /48/.

Analog zur vorherigen Untersuchungsreihe wurde exemplarisch ein IR-Spektrum von DiDT6 aufgenommen, um mehr Hinweise auf und über Abbruchreaktionen zu erhalten. Da es im wesentlichen dem bereits vorgestellten Spektrum in Abbildung 3.20 gleicht, ist die Abbildung des Spektrums von DiDT6 in Anhang A (Abb. A.2) aufgeführt. Es zeigt neben den für PAN zu erwartenden Absorptionen bei  $2872 / 2939 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{iCH}_2/\text{CH}$ ),  $2243 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{iCN}$ ) und  $1453 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{äCH}_2$ ) zwei weitere bei  $1660$  und  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Beide liegen in einem Bereich, indem Doppelbindungen, wie z.B.  $\text{C}=\text{C}$  oder  $\text{C}=\text{N}$  eine Absorption zeigen. Diese Bindungen entstehen z.B. bei Übertragungsreaktionen (Abb. 3.9) oder durch Cyclisierung entlang der Polymerkette (Abb. 3.21).

Um die Triadenverteilungen der isolierten Polymere bestimmen zu können, wurden weiterhin  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren angefertigt. Die Analyse dieser zeigte, dass nur ataktisches Material erhalten wurde. In Tabelle 3.13 sind die ermittelten Triadenverteilungen von DiDT6 sowie DiDT14 aufgeführt. Mit steigender Temperatur ist ein leichtes Ansteigen der isotaktischen Anteile (mm) bei gleichzeitigem Absinken der ataktischen Anteile (mr) festzustellen.

Tab. 3.13: Triadenverteilung von mit **3** und **10** in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %
	DiDT6	DiDT14
mm	30	31
mr	47	46
rr	23	23

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Borat}} = 1 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_{\text{DiDT5}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{DiDT14}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

### 3.3.4 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Auch mit **5** wurden in Anwesenheit von **1**, bzw. von **11**, Polymerisationsversuche in DMF durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog der bei Kapitel 3.3.3 vorgestellten und im experimentellen Teil der Arbeit ausführlich aufgeführten Weise. **11** wurde in situ durch die Zugabe von **1** zu **5** im Unterschuss hergestellt. In der Versuchsreihe wurde zum einen das Verhältnis von **5** zu **1** und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen (**5**) zu Zirkonocenkation (**11**) variiert. Dafür wurden Konzentrationen an **5** zwischen 2 bis 20 mmol/L sowie Konzentrationen an **1** von 1 bzw. 2 mmol/L eingesetzt. Weiterhin wurde die Reaktionstemperatur zwischen  $-30^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  sowie die Polymerisationszeit von 7.5 – 60 Minuten variiert, und AN wurde mit einer Konzentration von 0.75, 1.5 oder 3 mol/L eingesetzt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Wie bei den Versuchen ohne Coinitiator in DMF kann im Gegensatz zu dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **1** bzw. **10** PAN auch hier innerhalb von 60 Minuten mit hohen Ausbeuten dargestellt werden. Aber die Ausbeute ist bei gleichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Versuchen mit **5** allein etwas niedriger ( $X_{\text{BiD5}} = 96\%$  vs.  $X_{\text{BiDT5}} = 81.5\%$ ). Offensichtlich ist hier der Einfluss des Coinitiators bzw. des Zirkonocenkations zwar gegeben jedoch nicht so ausgeprägt wie bei dem System **3** und **1** bzw. **10**. Während der Polymerisation wurde keine Eintrübung der Reaktionsmischung, aber ein Ansteigen der Viskosität beobachtet. Auffällig war, dass bei einer Zirkonocenkonzentration  $C_5 = 10\text{ mmol/L}$ , bzw. einem Verhältnis von Zirkonocenbisenolat **5** zu Zirkonocenkation **11**  $< 10$ , die Ausbeute an Polymer drastisch sank. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren stets hell-gelb.



Tab. 3.14: Ergebnisse der Polymerisationen von AN mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  **5** und  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}^a$	$C_{\text{AN}}/\text{mol L}^{-1}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{min}$	$X^b/\%$	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^d$
BiDT1	1	1.5	25	60	-	-	-	-
BiDT2	4	1.5	25	60	5.5	9900	3,8	0.09
BiDT3	9	1.5	25	60	79	12700	4,3	0.50
BiDT4	14	1.5	25	60	85.2	9100	4,4	0.50
BiDT5	19	1.5	25	60	81.5	8000	5,0	0.41
BiDT6	19	1.5	25	30	79.5	5500	6,4	0.59
BiDT7	19	1.5	25	15	67	5600	5,8	0.49
BiDT8	19	1.5	25	7.5	58.7	7300	5,7	0.33
BiDT9	19	0.75	25	60	97.9	2600	8,4	0.78
BiDT10	19	3	25	60	76.5	6600	6,7	0.94
BiDT11	19	1.5	-30	60	60.1	11300	4,1	0.21
BiDT12	9	1.5	0	60	46.8	23900	3,1	0.16
BiDT13	19	1.5	0	60	92.3	8400	5,8	0.44
BiDT14	9	1.5	60	60	79.4	3000	7,9	2.19
BiDT15	19	1.5	60	60	87.2	1600	7,8	2.33
BiDT16	9 <sup>c</sup>	1.5	25	60	48.5	4400	3,9	0.45

<sup>a</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von **5** mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>c</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 2 \text{ mmol/L}$ , <sup>d</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{nPAN}} - M_{(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)})$ .

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der erhaltenen Polymere liegen zwischen 1600 und 23900 g/mol, die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) zwischen 3.1 und 8.4. Letztere verhalten sich antiproportional zu den Molmassen, d.h. das Polymer mit der größten Molmasse hat den kleinsten Dispersionsindex und umgekehrt. Die Temperaturabhängigkeit des Dispersionsindex bzw. der Molmassenverteilung ist in Abbildung 3.33 dargestellt. Es sind die GPC-Spektren von Polymeren aufgeführt, welche bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden: BiDT5

( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ), **11** ( $T_P = -30^\circ\text{C}$ ), **13** ( $T_P = 0^\circ\text{C}$ ) sowie BiDT15 ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ). Es wird ersichtlich, dass die Verteilungen mit zunehmender Temperatur breiter werden, wodurch gleichzeitig auch die mittlere Molmasse beeinflusst wird. Deutlich ist auch ein oligomerer Anteil zu erkennen. Im Gegensatz zu den bislang aufgeführten Versuchen in DMF sind sogar „Polymere“ mit einer Molmasse nahe 100 g/mol zu erkennen. Die Initiatoreffizienz ( $f$ ), hat Werte zwischen 0.09 und 2.33 und ist abhängig von der Temperatur und der Monomerkonzentration, jedoch nahezu unabhängig von der Zirkonocenkonzentration. Werte über 1 werden nur bei einer Reaktionstemperatur über  $25^\circ\text{C}$  beobachtet. Bei dem Versuch BiDT16, bei welchem die Konzentration an **11** 2 mmol/L betrug, wurden bis auf bei der Effizienz jeweils niedrigere Werte erhalten als bei dem, bei welchem die Konzentration an **11** 1 mmol/L betrug (BiDT5) (BiDT5:  $X = 81.5\%$ ,  $M_n = 8000$  g/mol,  $M_w/M_n = 5.0$ ,  $f = 0.41$  vs. BiDT16:  $X = 48.5\%$ ,  $M_n = 4400$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.9$ ,  $f = 0.45$ ).

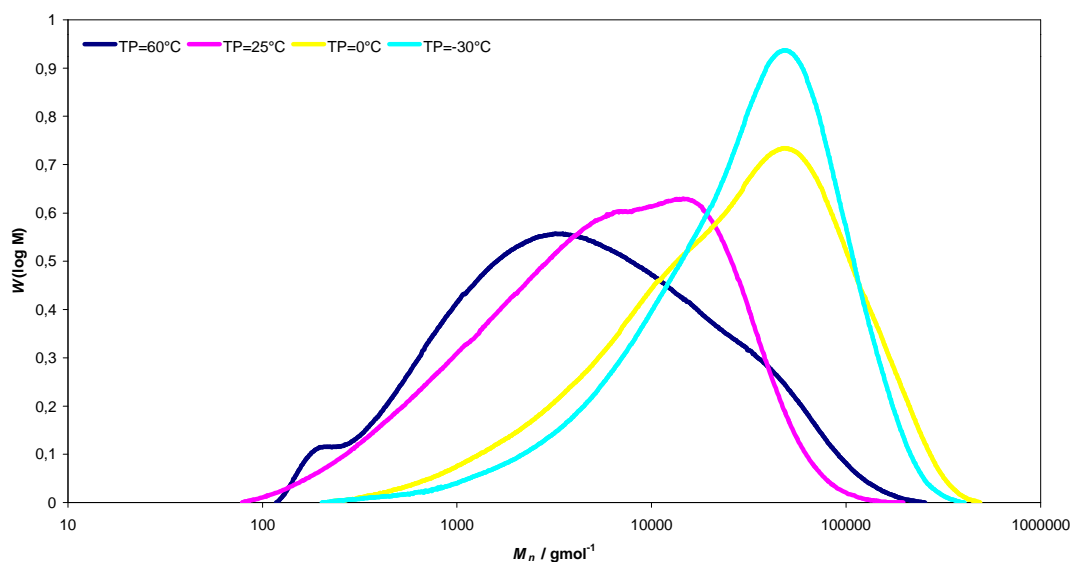


Abb. 3.33: GPC-Spektren der Versuche BiDT5, **11**, **13** und BiDT15.

Eine vergleichende Betrachtung der Umsatz-Zeit-Abhängigkeit der Versuche mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **11** (BiDT5 - 8) mit denen, die mit **5** ohne Coinitiator durchgeführt wurden, zeigt, dass auch in diesem Fall die Anwesenheit von Zirkonocenationen (**11**) eine deaktivierende Wirkung haben. Eine Inkubationsperiode und damit eine komplett inhibierende Wirkung, wie bei der Polymerisation von AN mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **1** bzw. **10** (Abb. 3.30: DiDT), kann auf den ersten Blick nicht festgestellt werden. Allerdings ist die Abnahme der Ausbeute in Anwesenheit von **11** nicht nur dadurch zu erklären, dass die Zirkonocenkonzentration mit und ohne Coinitiator nur Brutto dieselbe ist. Durch die Erzeugung der Zirkonocenationen in situ durch Umsetzung von **5** mit **1** wird die Konzentration an **5** erniedrigt. Die Verringerung der Ausbeute ist jedoch größer, als für eine Polymerisation bei einer Konzentration von  $C_{Zr'} = C_{Zr} - C_{Borat}$  zu erwarten wäre. Bei einer Polymerisation von AN mit einer Zirkonocenkonzentration von 19 mmol/L ( $C_{Zr'} = C_{Zr} - C_{Borat} = (20 - 1) \text{ mmol/L} = 19 \text{ mmol/L}$ ) wäre eine Ausbeute  $> 90\%$  zu erwarten, beobachtet wurde jedoch bei  $C_{Zr, Brutto} = 20 \text{ mmol/L}$  eine Ausbeute von 81.5 %. Noch drastischer zeigt sich die Abweichung bei einer Erhöhung der Borat-Konzentration bzw. der Konzentration an Zirkonocenation von 1 mmol/L auf 2 mmol/L. Die Ausbeute sinkt dabei von 81.5 % (BiDT5) auf 48.5 % (BiDT16). Für eine Konzentration an **5** von 18 mmol/L wäre wiederum eine Ausbeute  $> 90\%$  zu erwarten gewesen.

Für die Polymerisation von AN mit **5** und **1** bzw. **11** muss also eine versteckte Abbruchreaktion vorhanden sein, die z.B. ähnlich wie die Inhibierungsreaktion (Abb. 3.31) geartet sein könnte. Dabei müsste dann anstelle einer Methyl- eine Enolatgruppe von einem aktivierten Zirkonocen ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)(\text{AN-R})$ ) auf ein Zirkonocenation übertragen werden, wobei als inaktive Spezies wiederum ein Zirkonocenation mit Ketimin-Struktur ausgebildet würde (Abb. 3.35). Im Gegensatz zu dem „DiDT“-System (**3** plus **10**) scheint diese Reaktion aber langsamer zu sein als die Kettenwachstumsreaktion, so dass in den beobachteten

Zeitintervallen keine Inkubationszeit beobachtet werden kann. Ein Grund für eine Verlangsamung der Ligandenaustauschreaktion (Inhibierung) könnte sein, dass Enolatgruppen, wie sie in **5** vorhanden sind, nicht zu Mehrzentrenbindungen neigen, wie es die Methylgruppen tun, wodurch die Austauschreaktion erschwert wird. Mehrzentrenbindungen mit Methylgruppenbeteiligung sind z.B. bei Aluminium- oder Borverbindungen bekannt /49/. Aber auch für Zirkonocen-komplexe konnten solche Mehrzentrenbindungen bereits nachgewiesen werden /50/.

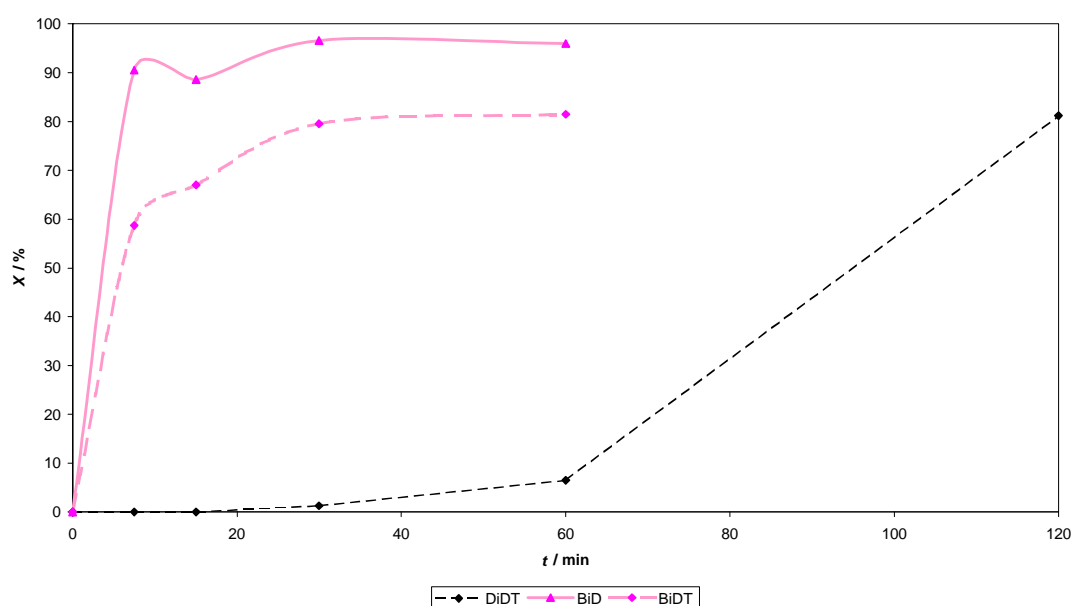


Abb. 3.34: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit **5** und **1** bzw. **11** (BiDT), mit **5** allein (BiD) und mit **3** und **1** bzw. **10** (DiDT),  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk,brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ .

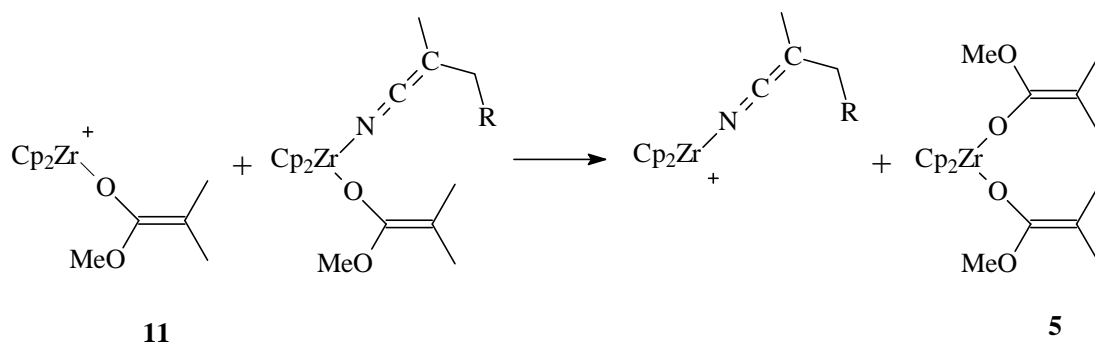


Abb. 3.35: Denkbare Abbruchreaktion der Zirkonocen-kationen **11** mit einem aktiven Zentrum, welches als Ketimin dargestellt ist.

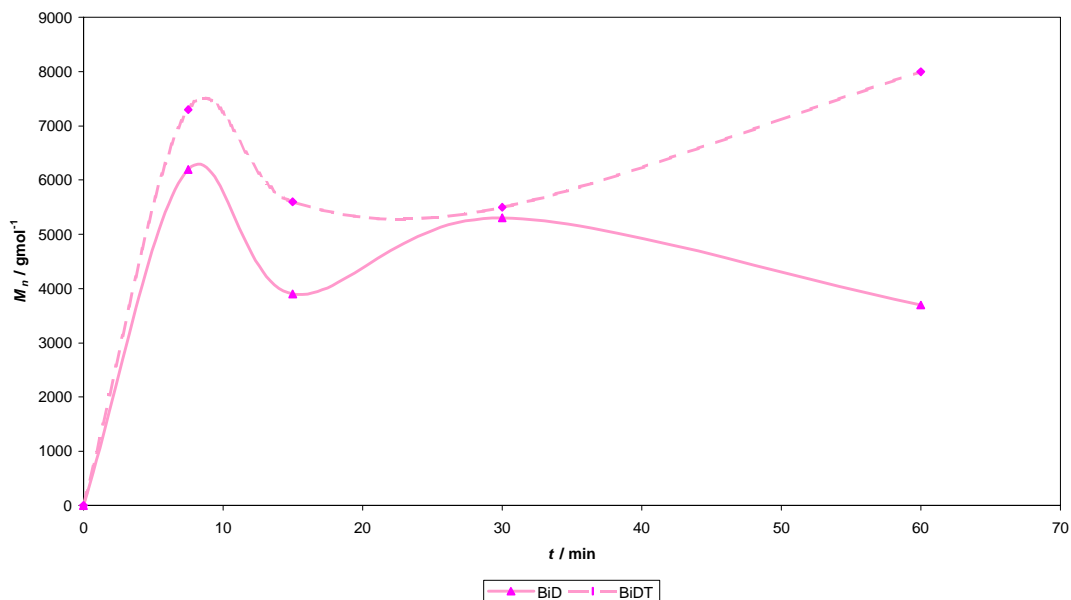


Abb. 3.36: Beziehung der mittleren Molmasse  $M_n$  und der Zeit  $t$  bei der Polymerisation von AN mit **5** und **1** bzw. **11** (BiDT) sowie mit **5** allein (BiD);  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk,brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ .

Weiterhin ist auch aus Zeitabhängigkeit der mittleren Molmasse (Abb. 3.32) ersichtlich, dass Abbruchreaktionen vorhanden sind, da, wie schon bei der Polymerisation von AN mit **5** allein, kein linearer Zusammenhang vorhanden ist. Um mehr Informationen über die Abbruchreaktionen zu bekommen, wurde auch aus dieser Versuchsreihe exemplarisch ein IR-Spektrum aufgenommen (BiDT5). Es gleicht im wesentlichen dem unter 3.3.2 (Abb. 3.26) aufgeführten und ist im Anhang A (Abbildung A.3) abgebildet. Es sind die Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen ( $2872 / 2939 \text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{CN}$ -Gruppe ( $2243 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen, sowie die Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $1453 \text{ cm}^{-1}$ ). Ferner ist noch eine Absorption bei  $1721 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche durch die Valenzschwingung eines gesättigten Esters erklärt werden kann. Diese Gruppen befinden sich nach der Initiierung am Ende der Polymerkette. Interessant ist der Bereich von  $1500$  bis  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , bei welchem die Absorptionen von

Doppelbanden zu beobachten sind. Es sind zwei Absorptionen bei 1666 und 1588  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden, die sich durch C=N- oder C=C-Bindungen erklären lassen, welche z.B. durch eine Cyclisierung entlang der Polymerkette (Abb. 3.21) oder durch Übertragungsreaktionen (Abb. 3.9) entstehen.

Als weitere Analysen-Methode wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der erhaltenen Polymere aufgenommen. Die Analyse dieser Spektren zeigte, dass die Polymere ataktisch aufgebaut sind. In Tabelle 3.15 sind exemplarisch die ermittelten Triadenverteilungen von BiDT5, **11** sowie BiDT15 aufgeführt. Die Triadenverteilungen weiterer Polymere sind in Anhang A aufgeführt. Es ist eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten, welche sich durch ein leichtes Ansteigen der isotaktischen Anteile (mm) bei gleichzeitigem Absinken der syndiotaktischen Anteile (rr) äußert.

Tab. 3.15: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  **5** und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)^+$  (**11**) in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	BiDT5	BiDT11	BiDT15
mm	29	28	32
mr	47	47	45
rr	24	25	23

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Borat}} = 1 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_{\text{BiDT5}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{BiDT11}} = -30^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{BiDT15}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

Es gilt also festzustellen, dass bei der Polymerisation von AN in DMF mit Initiatorsystemen bestehend aus neutralem Zirkonocen und Zirkonocenkationen, d.h. in Äquivalenz zum Collins-System und unter Collins-Bedingungen, die Zirkonocenkationen die Aktivität verringern. Dabei ist das Ausmaß der Wirkung von dem jeweiligen Initiator, also **3** oder **5**, abhängig. Bei **3** konnte in Anwesenheit von **10** eine Inkubationszeit beobachtet werden, bei **5** und **11** hingegen mit den vorhandenen Ergebnissen nicht. Bei **10** handelt es sich den Beobachtungen zu Folge also um einen Inhibitor. Bei dem System bestehend aus **5** und **11** handelt es sich bei **11** eher um ein Abbruchreagenz. Weiterhin wird auch bei diesen Versuchen keine taktische Polymerisation beobachtet, die isolierten Polymere sind stets ataktisch.

### 3.3.5 $\text{Cp}_2\text{ZrClR}$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden mit Zirkonocenchlor-Komplexen ( $\text{Cp}_2\text{ZrClR}$  mit  $\text{R} = \text{Me}$  (**7**),  $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$  (**8**)) als (Haupt-)Initiator Versuche durchgeführt. In den vorangegangenen Polymerisationen wurden Polymere mit breiten bis sehr breiten Molmassenverteilungen erhalten. Der Einsatz von  $\text{Cp}_2\text{ZrClR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ) soll zeigen, ob durch eine Veränderung der Liganden eine engere Molmassenverteilung oder auch eine andere Polymertaktizität erhalten werden kann.

### $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$ ohne und mit $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Zunächst wurden mit **7** einige Versuche alleine und in Kombination mit **1**, bzw. mit **12**, zur Polymerisation von AN durchgeführt.

Bei den Versuchen, welche analog dem Collins-System durchgeführt wurden, wurde durch die Zugabe von **1** im Unterschuss zu **7** das Zirkonocen-kation  $[\text{Cp}^2\text{ZrCl}]^+$  (**12**) in situ dargestellt. Die Konzentration an **1** bzw. **12** betrug 1 mmol/L. Variiert wurde die Konzentration an **7** von 5 bis 20 mmol/L, die Reaktionstemperatur von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  sowie die Polymerisationszeit von 7.5 bis 180 Minuten. Bei den Versuchen in Anwesenheit von **1** wurde durch die verschiedenen Zirkonocen-konzentrationen auch das Verhältnis von **7** zu **1** und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen (**7**) zu Zirkonocen-kation (**12**) variiert. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 3.16 und 3.17 zusammengefasst.



Tab. 3.16: Ergebnisse der Polymerisationen von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  **7** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ $\text{mmol L}^{-1}$	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$X^a /$ %	$M_n$	$M_w / M_n$	$f^b$
ClMe1	5	25	-	-	-	-
ClMe2	10	25	-	-	-	-
ClMe3	20	25	-	-	-	-
ClMe4 <sup>c</sup>	20	25	-	-	-	-
ClMe5	20	-30	-	-	-	-
ClMe6	20	0	-	-	-	-
ClMe7	10	60	-	-	-	-
ClMe8	20	60	31.8	2100	2,7	0.64

<sup>a</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>b</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{nPAN}} - M_{\text{Me}})$ ; <sup>c</sup>  $t_{\text{ClMe4}} = 3 \text{ h}$ .

Tab. 3.17: Ergebnisse der Polymerisationen von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  **7** und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} / C_{\text{Zr}^+}^a$	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$X^b /$ %	$M_n$	$M_w / M_n$	$f^c$
ClMeT1	4	25	-	-	-	-
ClMeT2	9	25	-	-	-	-
ClMeT3	19	25	-	-	-	-
ClMeT4 <sup>d</sup>	19	25	-	-	-	-
ClMeT5	19	-30	-	-	-	-
ClMeT6	19	0	-	-	-	-
ClMeT7	9	60	-	-	-	-
ClMeT8	19	60	38.8	2200	2,6	0.74

<sup>a</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenkenationen wurden in situ durch Umsetzung von **7** mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>c</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{nPAN}} - M_{\text{Me}})$ ; <sup>d</sup>  $t_{\text{ClMeT4}} = 3 \text{ h}$ .

Wie sich zeigte, konnte mit **7** sowohl allein als auch in Kombination mit **12** eine Polymerisation von AN nur bei erhöhter Temperatur ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ) nachgewiesen werden. Der Austausch einer Methylgruppe in **3** gegen ein Chloratom reduziert also die Polymerisationsaktivität in drastischem Umfang, welches sich am deutlichsten im Vergleich zur Polymerisation mit **3** allein in DMF zeigt ( $X_{DiD5;25^\circ\text{C};20\text{mmol/L}} = 83.5\%$  vs.  $X_{ClMe3} = 0\%$ ). Nur bei den erfolgreichen Polymerisationen konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von farblos nach rosa beobachtet werden. Auch bei Verlängerung der Polymerisationszeit auf 3 Stunden bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  konnte kein PAN nachgewiesen werden.

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) liegen bei 2100 bzw. 2200 g/mol, die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) bei 2.6 bzw. 2.7. Die Initiatoreffizienz ( $f$ ) der Versuche ClMe8 und ClMeT8 beträgt 0.74 bzw. 0.64. Auf Grund der niedrigen Werte für die Initiatoreffizienz insbesondere unter Berücksichtigung der Reaktionstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  kann davon ausgegangen werden, dass die aktiven Zentren in einer vorgelagerten Reaktion gebildet werden, wobei diese Reaktion in beiden Fällen stark gehemmt zu sein scheint. Auf Grund der Dispersionsindices sowie der Farbe der Polymere wird davon ausgegangen, dass auch bei der Polymerisation von AN mit **7** als (Haupt-)Initiator Abbruch- und Übertragungsreaktionen vorliegen. Aus den GPC-Spektren (Abb. 3.37) wird ersichtlich, dass auch bei der Polymerisation von AN mit **7** ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Oligomeren gebildet wurde. Der Einsatz von **1** als Coinitiator bzw. die Anwesenheit von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+$  (**12**) in der Polymerisationslösung hat keinen Einfluss auf mittlere Molmasse und den Dispersionsindex.

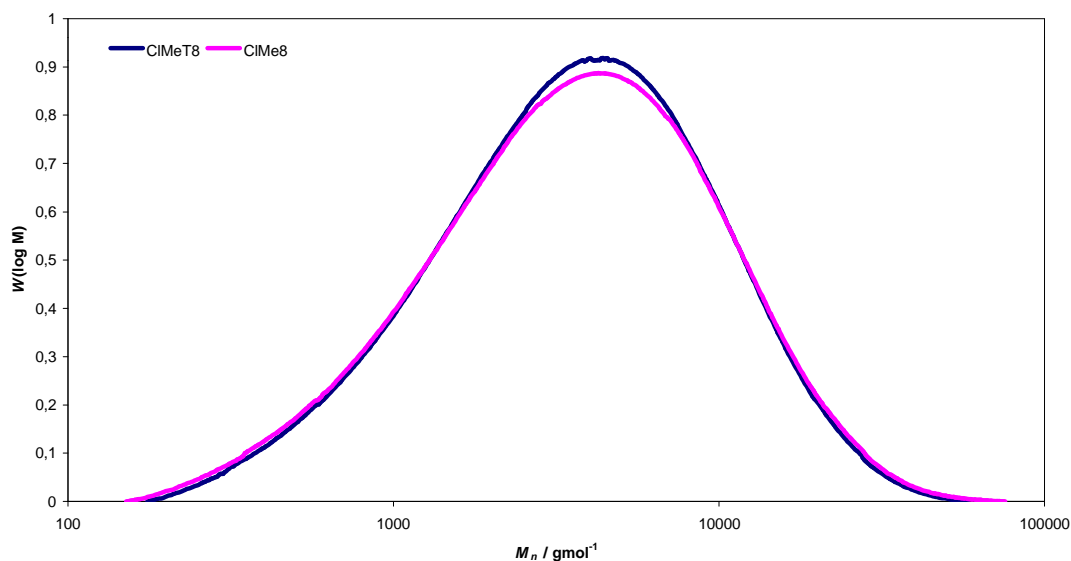


Abb. 3.37: GPC-Spektren der Polymere ClMe8 und ClMeT8.

In Tabelle 3.18 sind die durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Triadenverteilungen von ClMe8 und ClMeT8 aufgeführt. Beide Polymere sind, wie die bereits angeführten, ataktisch aufgebaut.

Tab. 3.18: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  **7** mit und ohne  $[\text{CPh}_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]]$  **1** in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %
	ClMeT8 <sup>b</sup>	ClMe8
mm	30	30
mr	47	47
rr	23	23

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

<sup>b</sup>  $C_{\text{Borat}} = 1 \text{ mmol/L}$ .

## **$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2)$**

Als weiteres Zirkonocenchlorid wurde **8** ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ) zur Polymerisation von AN in DMF eingesetzt. Das grundsätzliche Interesse an **8** besteht darin, dass durch die formale Substitution einer Organylgruppe ( $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ) von Zirkonocen **5** durch Chlor, nicht nur die Anzahl an polymerisationsaktiven Gruppen halbiert wird, sondern auch bzw. in erster Linie die elektronischen Verhältnisse am Zirkonium verändert werden. Außerdem ist im Vergleich zu **7** bei **8**, wie bei **5**, ein Initiierungsschritt bereits erfolgt, wodurch die gehemmte Startreaktion eventuell wieder gemindert werden könnte.

Zunächst wurden Versuche ohne Einsatz eines Coinitiators durchgeführt. Wie bei den unter 3.3.1 oder 3.3.2 aufgeführten Versuchsreihen wurde die Konzentration an **8**, die Reaktionstemperatur, die Polymerisationszeit sowie die Monomerkonzentration variiert. Die Konzentration an **8** betrug zwischen 2 und 20 mmol/L, die Reaktionstemperatur zwischen -30 und 60°C sowie die Monomerkonzentration 0.75, 1.5 bzw. 3 mol/L. Zu den Versuchen mit einer Polymerisationszeit von 7.5 bis 60 Minuten wurde zusätzlich ein 120-Minuten-Versuch durchgeführt. Um eine durch Licht induzierte radikalische Polymerisation auszuschließen, wurde ein Versuch unter Lichtausschluss durchgeführt. Die allgemeine Versuchsdurchführung ist im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass mit **8** allein AN über einen weiten Temperaturbereich ( $T_P = 0 - 60^\circ\text{C}$ ) polymerisiert werden kann. Die Ausbeuten sind dabei niedriger als die der mit **5** als (Haupt-)Initiator hergestellten Polymere ( $X_{\text{BiDT5}} = 81.5\%$ ;  $X_{\text{BiD5}} = 96\%$  vs.  $X_{\text{CIE5}} = 60.6\%$ ). Wie schon bei der Polymerisation von AN mit **7** im Vergleich zur Polymerisation mit **3** allein in DMF hat demnach der Austausch einer polymerisationsaktiven Gruppe des

Zirkonocen gegen ein Chloratom einen deaktivierenden Effekt. Die Reaktionslösung war vor und während der Polymerisation orange, es konnte keine Gelierung oder Trübung beobachtet werden. Auffällig war, dass bei einer Zirkonocenkonzentration < 10 mmol/L kein Polymer isoliert werden konnte. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Tab. 3.19: Ergebnisse der Polymerisationen mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2)$  **8** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$C_{\text{AN}} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$t /$ min	$X^a /$ %	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^b$
CIE1	2	1.5	25	60	-	-	-	-
CIE2	5	1.5	25	60	-	-	-	-
CIE3	10	1.5	25	60	45.7	11600	3,5	0.32
CIE4	15	1.5	25	60	53.6	9700	2,8	0.30
CIE5	20	1.5	25	60	60.6	6000	3,9	0.41
CIE6	20	1.5	25	120	68.3	5000	5,5	0.56
CIE7	20	1.5	25	30	43.2	7200	3,6	0.24
CIE8	20	1.5	25	15	31.7	7600	2,6	0.17
CIE9	20	1.5	25	7.5	-	-	-	-
CIE10	20	0.75	25	60	54.4	5500	2,4	0.20
CIE11	20	3	25	60	60.1	10700	4,1	0.45
CIE12	20	1.5	-30	60	-	-	-	-
CIE13	10	1.5	0	60	4.3	10700	3,4	0.03
CIE14	20	1.5	0	60	19.2	15700	3,1	0.05
CIE15	10	1.5	60	60	54	2900	4,0	1.54
CIE16	20	1.5	60	60	60.5	2100	4,6	1.21
CIE17 <sup>c</sup>	20	1.5	25	60	60.2	5900	3,3	0.42

<sup>a</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>b</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{nPAN}} - M_{(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)})$ ; <sup>c</sup> abgedunkelt.

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der erhaltenen Polymere liegen zwischen 2100 und 15700 g/mol. Die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) liegen zwischen 2.4 und 5.5. Sie sind im direkten Vergleich mit unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit **5** hergestellten Polymeren niedriger ( $M_w/M_n$ : BiD5 = 19.1 vs. CIE5 = 3.9). Die Initiatoreffizienz ( $f$ ) ist mit 0.03 bis 0.54 bei Reaktionstemperaturen  $T_p$  25°C niedrig. Auffällig ist, dass die Effizienz mit fortschreitender Zeit zunimmt ( $f_{CIE8} = 0.17$ ,  $f_{CIE5} = 0.41$ ,  $f_{CIE6} = 0.56$ ). Dies könnte ein Hinweis auf das Vorliegen von Übertragungsreaktionen sein, da die Initiatoreffizienz der Definition nach das Verhältnis der Anzahl an initiierten Ketten zu der Gesamtzahl der (theoretisch aktiven) Initiatorteilchen beschreibt, und bei Übertragungsreaktionen mehr Ketten pro aktives Teilchen gebildet wird. Das Ansteigen der Effizienz mit der Zeit kann aber auch ein Hinweis auf eine langsame Startreaktion sein. Bei einer Temperatur von  $T_p = 60^\circ\text{C}$  wird eine Effizienz von über 1 beobachtet. Hier liegen auf jeden Fall Übertragungsreaktionen vor. Bei allen Versuchen sind die Werte für die Initiatoreffizienz niedriger als bei den Versuchen, bei welchen **5** verwendet wurde (z.B.  $f_{BiD5} = 1.07$ ). Der Versuch CIE17, welcher unter Lichtausschluss durchgeführt wurde, zeigt nahezu keinen Einfluss auf die Ausbeute, die mittlere Molmasse sowie den Dispersionsindex (CIE5:  $X = 60.6\%$ ,  $M_n = 6000$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.9$ , CIE17:  $X = 60.2\%$ ,  $M_n = 5900$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.3$ ). Auch die Initiatoreffizienz bleibt nahezu gleich ( $f_{CIE5} = 0.41$ ,  $f_{CIE17} = 0.42$ ). Eine durch lichtinduzierte radikalische Polymerisation wird, wie schon bei der Polymerisation von AN in DMF mit **3** (Kapitel 3.3.1), daher ausgeschlossen. Weiterhin wurde eine Temperaturabhängigkeit der mittleren Molmasse beobachtet. In Abb. 3.38 sind die GPC-Spektren der Polymere CIE5 ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ), 14 ( $T_p = 0^\circ\text{C}$ ) und CIE16 ( $T_p = 60^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Die Molmassenverteilungen werden mit zunehmender Temperatur breiter und, wie bei den bislang vorgestellten Polymeren, ist ein oligomerer Anteil in den GPC-Spektren erkennbar.

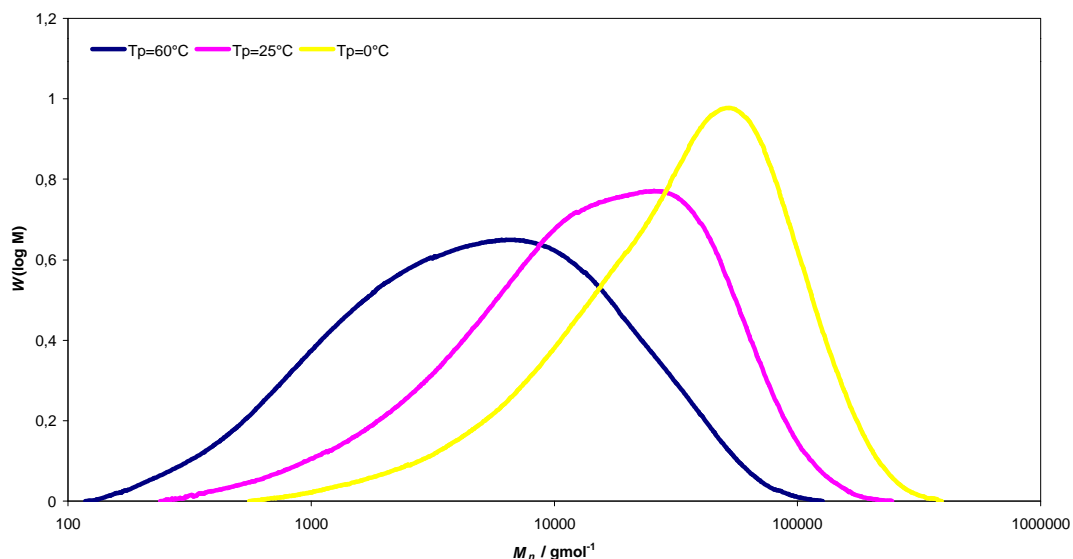


Abb. 3.38: GPC-Spektren der Versuche CE5, 14 und CE15.

In dem Umsatz-Zeit-Diagramm in Abbildung 3.39 wird zum einen anschaulich dargestellt, dass bei der Polymerisation von AN im Vergleich zu **5** (BiD) mit **8** (CIE) eine niedrigere Ausbeute erhalten wird. Interessanter ist aber, dass die Polymerisation mit **8** viel langsamer ver- und gegen einen Grenzwert von ca. 70 % läuft. Weiterhin kann nicht eindeutig zwischen einer Initiierungs- oder einer Inkubationsphase unterschieden werden. Allerdings weist die Initiatoreffizienz mehr auf das Vorliegen einer Initiierungsperiode hin. Insgesamt präsentiert sich im Vergleich zu **5** das Zirkonocen **8** bei der Polymerisation von AN als inaktiverer Katalysator.

Auch in diesem Fall kann nicht von einer „lebenden“ Polymerisation gesprochen werden, wie auch die Beziehung der mittleren Molmasse mit der Zeit zeigt (Abb. 3.40). Die mittlere Molmasse nimmt trotz zunehmendem Umsatz und damit mit fortschreitender Zeit nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten ab. Dieses Verhalten ist sowohl durch die bereits erwähnte langsame Initiierungsreaktion sowie durch Übertragungsreaktionen erklärbar. Zu Beginn liegen zunächst nur wenige aktive Zentren vor, die bei der anfänglich hohen Monomerkonzentration eine Polymerisation einleiten, die dabei gebildeten Ketten

sind lang, zu einem späteren Zeitpunkt gebildete aktive Teilchen finden eine niedriger Konzentration an Monomer vor, so dass die Ketten kürzer werden. So kann dann auch die Verbreiterung der Molmassenverteilung mit zunehmender Reaktionszeit erklärt werden ( $M_w/M_n \text{ CIE8,15min} = 2.6$ ;  $M_w/M_n \text{ CIE5,60min} = 3.9$ ).

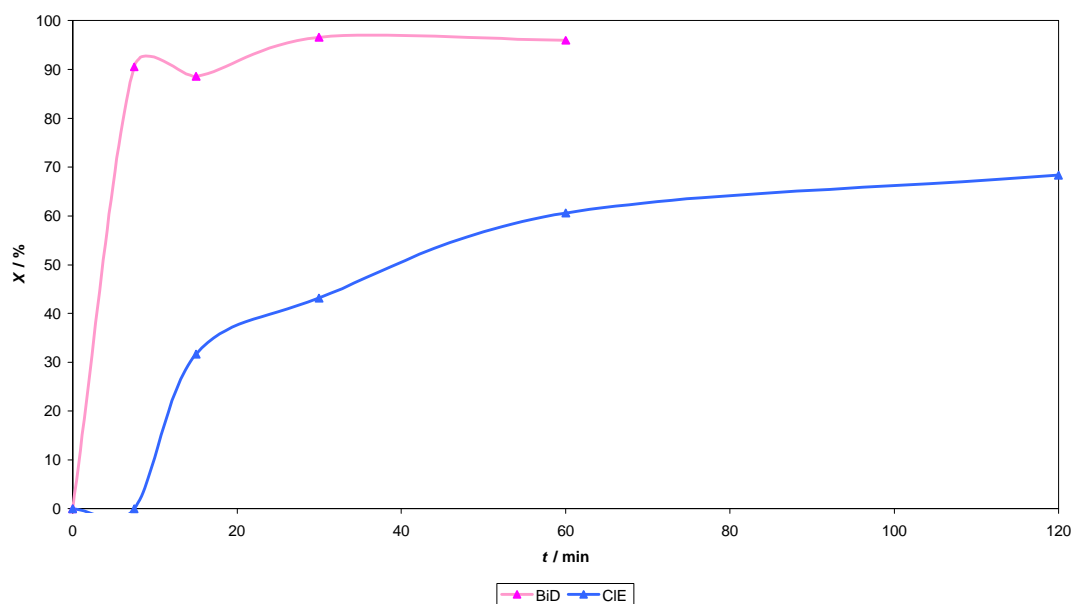


Abb. 3.39: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit **8** (CIE) bzw. **5** (BiD),  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk} = 20 \text{ mmol/L}$ .

Die Verringerung der Ausbeute bei dem Austausch einer polymerisationsaktiven Gruppe von **5** gegen ein inaktives Chloratom (**8**) könnte dadurch erklärt werden, dass in **5** beide Gruppen eine Polymerisation initiieren können. Ein direkter Vergleich der GPC-Spektren von z.B. BiD(**5**) und CIE(**5**) miteinander (Abb. 3.41) zeigt anschaulich, dass bei der Polymerisation mit **8** (CIE) im Vergleich zu der mit dem Bisenolat **5** (BiD) eine engere Molmassen-Verteilung erhalten wurde. Die BiD-Kurve ist multimodal. Auffällig ist der Bereich bis ca. 10000 g/mol. Zunächst ist ein starker Anstieg mit darauf folgendem „Plateau“ zu erkennen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die zweite aktive Funktion von **5** zu einem späten Zeitpunkt eine Polymerisation gestartet hat. Die niedrigeren Molmassen sind durch die Verarmung an Monomer mit



fortschreitender Zeit erklärbar. Multimodale Verteilungen weisen, wie schon häufiger erwähnt, auf Abbruch- und Übertragungsreaktionen hin.

Allerdings verändert der Austausch auch in nicht zu vernachlässigender Weise die elektronischen Verhältnisse am Zirkonocen. So ist Chlor im Vergleich zum Sauerstoff der Enolatgruppe ( $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ) ein schlechterer Ligand und kann den Elektronenmangel am Zirkonium ( $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ) nicht gut ausgleichen. Auswirkungen könnte dies zum Beispiel auf die Startreaktion haben, die im Prinzip wie bei der Polymerisation von AN mit **5** ablaufen sollte (Abb. 3.25). Durch den größeren Elektronenmangel ist es möglich, dass einerseits die Startreaktion verlangsamt wird, denkbar ist aber auch, dass die ausgebildete Zr-N-Bindung bei der Polymerisation mit **8** im Vergleich zur Polymerisation mit **5** stärker wird, wodurch die Ablösung und damit die Polymerisation stark verlangsamt wird.

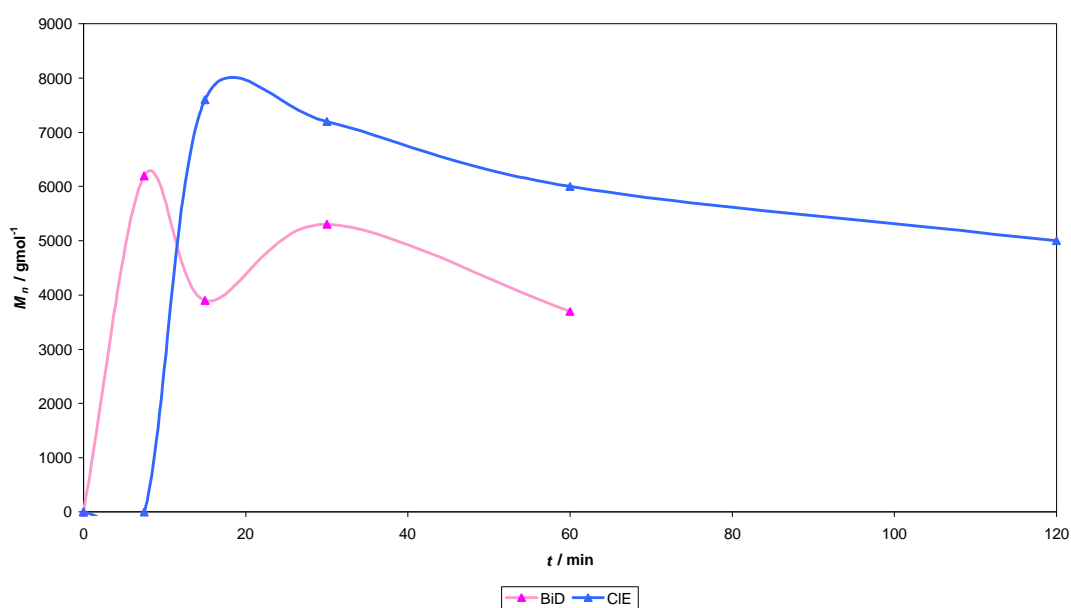


Abb. 3.40: Beziehung der mittleren Molmasse  $M_n$  und der Zeit  $t$  bei der Polymerisation von AN mit **8** (CIE) bzw. **5**(BiD);  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ .

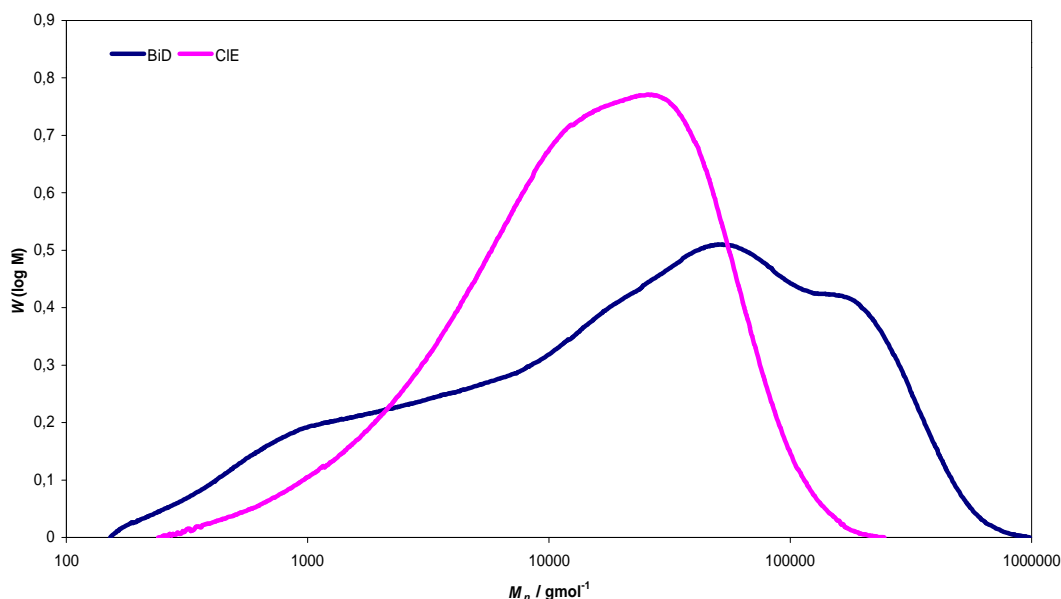


Abb. 3.41: GPC-Spektren von BiD5 und CIE5.

Um einerseits zu überprüfen, ob sich die erhaltenen Polymere signifikant von den bislang vorgestellten unterscheiden, d.h. ob auch bei den mit **8** hergestellten Polymeren die gleichen Hinweise bezüglich der Abbruchreaktionen erhalten werden können, wurde auch aus dieser Versuchsreihe exemplarisch ein IR-Spektrum eines Polymers (CIE5) aufgenommen (Anhang A, Abb. A.4). Im wesentlichen entspricht es dem Spektrum von BiD5 (Abb. 3.26). Neben den zu erwartenden Signalen bei  $2871 / 2940 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{iCH}_2/\text{CH}$ ),  $2243 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{iCN}$ ) und  $1454 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{äCH}_2$ ), sind drei weitere Absorptionen bei 1650, 1632 und  $1589 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Bei diesen handelt es sich um Absorptionen von C=C- oder C=N-Bindungen, welche z.B. durch Übertragungsreaktionen (C=C) oder durch Cyclisierung entlang der Polymerkette (C=N) entstehen. Die Absorption der Valenzschwingung der gesättigten Estergruppe, welche sich am Ende jeder Polymerkette befinden sollte, ist als Schulter bei ca.  $1700 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse, in Tabelle 3.20 für CIE5, 14 sowie CIE16 aufgeführt, zeigte, dass auch diese Polymere ataktisch aufgebaut sind. Wie bei den bislang vorgestellten Versuchen ist eine leichte Temperaturabhängigkeit feststellbar. Mit steigender Temperatur steigt die Isotaktizität (mm) geringfügig an, wobei gleichzeitig die syndiotaktischen (rr) sowie die ataktischen (mr) Anteile kleiner werden.

Tab. 3.20: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  **8** in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	CIE5	CIE14	CIE16
mm	29	28	30
mr	47	48	47
rr	24	24	23

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_{\text{CIE5}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{CIE14}} = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{CIE16}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

## **Cp<sub>2</sub>ZrCl(OC(OMe)=CMe<sub>2</sub>) und [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]**

Um auch mit **8** die vollständige Äquivalenz zum Collins-System zu untersuchen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Coinitiator **1** eingesetzt, und damit die Polymerisation von AN in Anwesenheit des Zirkonocenkations [Cp<sub>2</sub>ZrCl]<sup>+</sup> (**12**)<sup>3</sup>, durchgeführt.

Die Durchführung der Polymerisationsversuche erfolgte analog zu Kapitel 3.3.3. Das Zirkonocenkation (**12**) wurde in situ durch Zugabe **1** zu **8** im Unterschuss hergestellt. In der Versuchsreihe wurde die Reaktionszeit von 7.5 bis 120 Minuten, die Polymerisationstemperatur von -30 bis 60°C und die Monomerkonzentration mit 0.75, 1.5 und 3 mol/L variiert. Mit den verschiedenen Konzentrationen von **8** ( $C_8 = 2 - 20$  mmol/L) und **1** ( $C_1 = 1 - 2$  mmol/L) wurde auch gleichzeitig das Verhältnis von neutralem Zirkonocen (**8**) zu Zirkonocenkation (**12**) verändert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.20 zusammengefasst.

Wie sich zeigte, kann auch mit dem Initiatorsystem bestehend aus **8** und **1** bzw. **12** in DMF PAN dargestellt werden. Dabei ist die Ausbeute stets geringer als bei den Polymerisationsversuchen, bei denen **8** allein als Initiator verwendet wurde (z.B. XClET5 = 40.5 % vs. XClE5 = 60.6 %). Wie schon bei der Polymerisation von AN mit **5** und **1** bzw. **11** hat die Anwesenheit von Zirkonocenkationen demnach eine deaktivierende Wirkung. Die Reaktionslösung war vor und während der Polymerisation orange, es konnte keine Gelierung oder Trübung beobachtet werden. Auffällig war auch hier, dass bei einer Zirkonocenkonzentration  $C_8 = 10$  mmol/L, bzw. einem Verhältnis von **8** zu **12** < 10, die Ausbeute an Polymer drastisch sank. Weiterhin konnte bei Temperaturen

<sup>3</sup> Ferenz konnte in seiner Dissertation zeigen, dass bei der Reaktion von **8** mit **1** in erster Linie das Zirkonocenchlorokation gebildet wird /41/ (siehe auch Abb. 3.28).

$T_p$  0° nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten kein PAN nachgewiesen werden. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Tab3.21: Ergebnisse der Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2)$  **8** und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}^a$	$C_{\text{AN}}/\text{mol L}^{-1}$	$T/\text{°C}$	$t/\text{min}$	$X^b/\%$	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^d$
CIET1	1	1.5	25	60	-	-	-	-
CIET2	4	1.5	25	60	-	-	-	-
CIET3	9	1.5	25	60	4.9	6100	3,4	0.07
CIET4	14	1.5	25	60	24.3	7000	2,4	0.19
CIET5	19	1.5	25	60	40.6	6400	2,7	0.26
CIET6	19	1.5	25	120	62.8	6000	3,1	0.43
CIET7	19	1.5	25	30	35	6900	2,9	0.21
CIET8	19	1.5	25	15	11.4	7900	2,7	0.06
CIET9	19	1.5	25	7.5	-	-	-	-
CIET10	19	0.75	25	60	32.6	3100	2,8	0.22
CIET11	19	3	25	60	48.8	9600	3,7	0.41
CIET12	19	1.5	-30	60	-	-	-	-
CIET13	9	1.5	0	60	-	-	-	-
CIET14	19	1.5	0	60	-	-	-	-
CIET15	9	1.5	60	60	37	4300	3,2	0.70
CIET16	19	1.5	60	60	56.5	2800	3,5	0.84
CIET17	9 <sup>c</sup>	1.5	25	60	44.7	5600	3,0	0.33

<sup>a</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenkationen wurden in situ durch Umsetzung von **8** mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{\text{PAN}} \cdot 100 / m_{\text{AN}}$ ; <sup>c</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 2 \text{ mmol/L}$ , <sup>d</sup>  $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{nPAN}} - M_{(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)})$ .

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der erhaltenen Polymere liegen zwischen 2800 und 9600 g/mol. Sie sind im Durchschnitt niedriger als die der mit **5** synthetisierten Polymere ( $M_n$ : BiDT5 = 8000 g/mol vs. ClET5 = 6400 g/mol), aber ähnlich hoch wie die der mit **8** allein hergestellten Polymere ( $M_{n, ClE5} = 6000$  g/mol). Die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) liegen zwischen 2.4 und 3.7 und die Initiatoreffizienz ( $f$ ) zeigt Werte zwischen 0.06 und 0.84. Die niedrigen Initiatoreffizienzen sind, wie bereits erwähnt, ein Hinweis darauf, dass nicht alle Initiatormoleküle eine Polymerisation initiieren und dass die polymerisationsaktive Spezies in einer vorgelagerten langsamen Reaktion gebildet wird oder dass diese aktiven Teilchen einer Abbruch oder Inhibierungsreaktion unterliegen. Ein Hinweis auf eine langsame Startreaktion könnte auch die Zunahme der Effizienz mit fortschreitender Zeit sein ( $f_{ClET8} = 0.06$  (15 min),  $f_{ClET5} = 0.26$  (60 min),  $f_{ClET6} = 0.43$  (120 min)). Allerdings wird bei längerer Reaktionszeit auch die Gesamtzahl an Übertragungsreaktionen größer, so dass pro Initiatorteilchen mehr als eine Polymerkette initiiert wurde, wodurch die Werte für die Initiatoreffizienz verfälscht sind. Trotz allem ist auffällig, dass bei allen Versuchen die Werte für die Initiatoreffizienz niedriger sind als bei den Versuchen, bei denen **8** allein oder bei welchen **5** als (Haupt-) Initiator eingesetzt wurde (z.B.  $f_{BiDT5} = 0.41$  bzw.  $f_{ClE5} = 0.41$  vs.  $f_{ClET5} = 0.26$ ). Eine Erhöhung der Zirkonocenkonzentration von 15 auf 20 mmol/L bzw. des  $C_{Zr}/C_{Zr+}$ -Verhältnisses von 14 auf 19 hat ein Absenken der mittleren Molmasse zur Folge. Dabei wird gleichzeitig der Dispersionsindex geringfügig höher. Eine Erhöhung der Konzentration an Zirkonocenationen zeigt dagegen wenig Einfluss auf die Ausbeute, die mittlere Molmasse und den Dispersionsindex, wohl aber auf die Initiatoreffizienz, welche geringfügig gestiegen ist ClET17:  $X = 44.7$  %,  $M_n = 5600$  g/mol,  $M_w/M_n = 3.0$ ,  $f = 0.33$ ; ClET5:  $X = 40.6$  %,  $M_n = 6400$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.7$ ,  $f = 0.26$ ). Weiterhin wurde eine Temperaturabhängigkeit der mittleren Molmasse festgestellt. In Abb. 3.42 sind die GPC-Spektren der Polymere ClET5 ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ) sowie ClET16 ( $T_P = 60^\circ\text{C}$ ) dargestellt, bei erhöhter

Temperatur ist deutlich eine Verbreiterung der Molmassenverteilung zu erkennen. Weiterhin wird so ersichtlich, dass im isolierten Polymer auch Oligomere enthalten sind. Im Vergleich zu den Versuchen, bei welchen **8** allein zur Initiierung der Polymerisation von AN eingesetzt wurde, ist der Anteil an Oligomeren aber geringer (vergleiche auch Abb. 3.38).

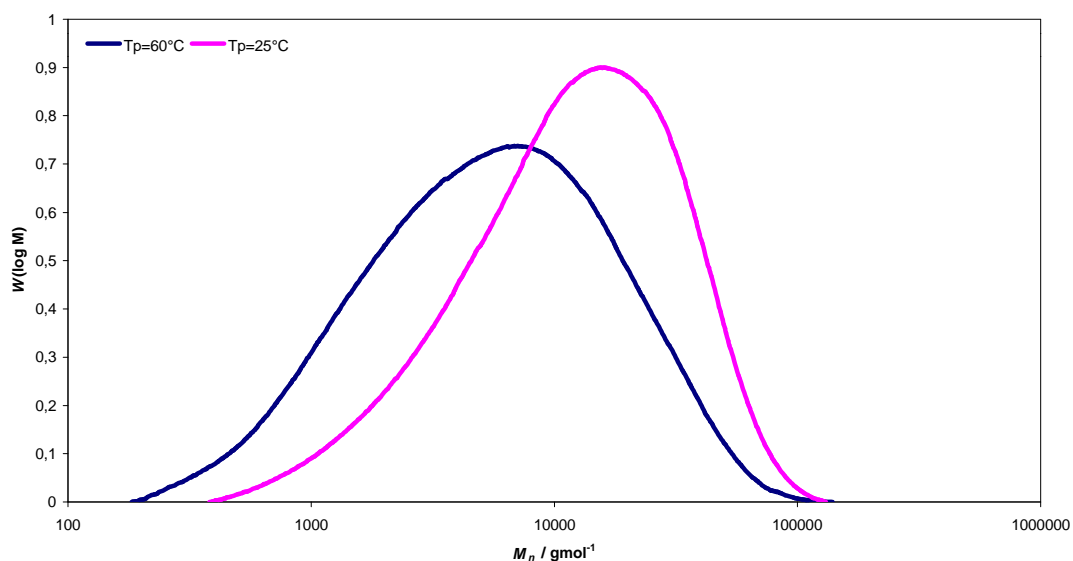


Abb. 3.42: GPC-Spektren der Versuche CIET5 und CIET16.

In den Abbildungen 3.43 und 3.44 sind die Zeitabhängigkeiten des Umsatzes (Abb. 3.43) und der mittleren Molmasse (Abb. 3.44) bei der Polymerisation von AN mit dem Initiatorsystem bestehend aus **8** und **1** bzw. **12** dargestellt. Zusätzlich wurden zum Vergleich die entsprechenden Abhängigkeiten der Versuche mit **8** allein und mit **5** als (Haupt-)Initiator aufgeführt. Auf Grund der bislang durchgeführten Untersuchungen, Überlegungen und der Ähnlichkeit der Initiatorsysteme ist es nicht überraschend, dass auch bei der Polymerisation von AN mit **8** und **1** bzw. **12** keine „lebende“ Polymerisation stattgefunden hat. Die Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der Zeit der mit **8** und **12** durchgeführten Polymerisationen entspricht im wesentlichen der, die bei **8** allein erhalten wurden (siehe daher auch S. 70f).

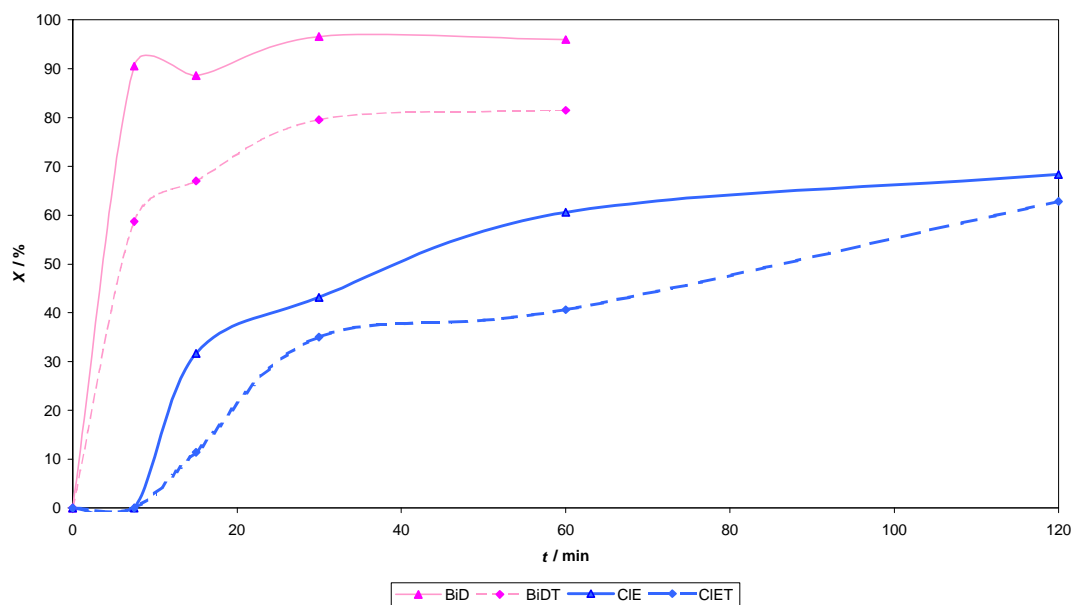


Abb. 3.43: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit **8** und **1** bzw. **12** (CIET), mit **8** allein (CIE) sowie mit **5** und **1** bzw. **11** (BiDT) und mit **5** allein (BiD) in DMF,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk,brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ .

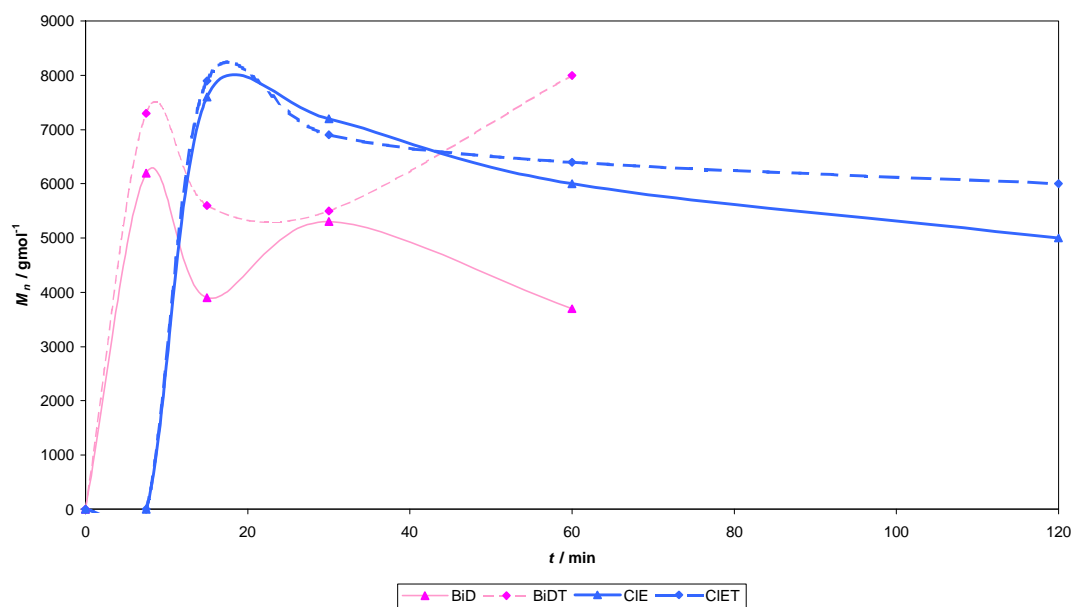


Abb. 3.44: Beziehung der mittleren Molmasse  $M_n$  und der Zeit  $t$  bei der Polymerisation von AN mit **8** und **12** (CIET) sowie **8** allein (CIE), **5** allein (BiD) und **5** und **11** (BiDT);  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk} = 20 \text{ mmol/L}$ .



Gut erkennbar in Abbildung 3.43 ist, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Initiatorsystem **8** und **1** bzw. **12** am niedrigsten ist. Wie schon bei den Versuchen mit **5** als (Haupt-)Initiator verläuft die Kurve in Anwesenheit von Zirkonocenkationen flacher als bei den Versuchen ohne Coinitiator. Weder eine Initiierungs- noch eine Inkubationsperiode sind eindeutig zu identifizieren, da bei einer Reaktionszeit von 7.5 Minuten auch bei der Polymerisation von AN mit **8** allein kein PAN nachgewiesen werden konnte. Die Bildung der aktiven Spezies bei der Polymerisation von AN mit **8** und **12** ist aber bezogen auf eine vergleichbare Startreaktion mit **8** allein in jedem Fall langsamer bzw. gehemmt, wie schon die Betrachtung der Initiatoreffizienz mit fortschreitender Zeit gezeigt hat. Eine potentielle Inhibierungs- bzw. Abbruchreaktion ist in Abbildung 3.45 dargestellt. Sie gleicht prinzipiell der Inhibierungsreaktion aus Abbildung 3.31. Denkbar ist das von einem aktiviertem Zirkonocen ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{AN-R})$ ) ein Chloratom auf ein Zirkonocenkation (**12**) übertragen wird. Das dabei gebildete Zirkonocendichlorid ist zumindest in Toluol nicht polymerisationsaktiv gegenüber AN (siehe dazu auch Anhang A, Tab. A.1).

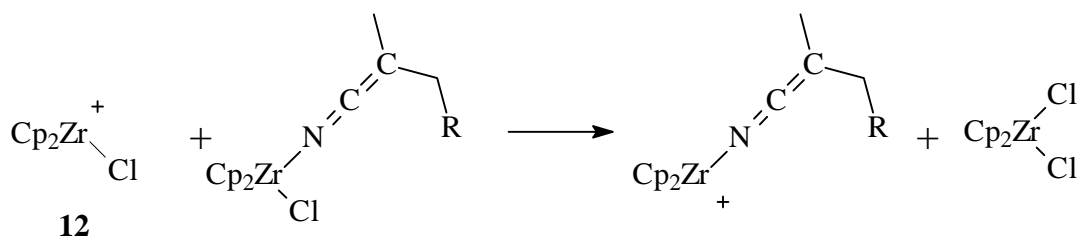


Abb. 3.45: Denkbare Abbruchreaktion der Zirkonocenkationen **12** mit einem aktiven Zentrum, welches als Ketimin dargestellt ist.

Weitere potentielle Nebenreaktionen für die bereits Hinweise gefunden wurden, sind die Übertragungsreaktion (wegen der breiten Molmassenverteilung) und die Cyclisierung entlang der Polymerkette (wegen der Farbe der Polymere). Mittels einer IR-spektroskopischen Untersuchung von ClET5 mittels diffuser Rückstrahlspektroskopie (Anhang A, Abb. A.5) konnten weitere Hinweise für diese beiden Reaktionen erhalten werden. Das Spektrum zeigt im wesentlichen

die Absorptionen, welche in Kapitel 3.3.2 für BiD5 (Abb. 3.26) aufgeführt wurden: die Absorptionen der CH<sub>2</sub>/CH-Gruppen ( $\nu$ : 2872/2939 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ CH<sub>2</sub>: 1453 cm<sup>-1</sup>) und der CN-Gruppe ( $\nu$ : 2243 cm<sup>-1</sup>). Auch die Absorption der Valenzschwingung der Carbonylgruppe der gesättigten Esterfunktion, welche sich bedingt durch die Initiierung am Ende jeder Polymerkette befinden sollte, ist als Schulter bei ca. 1700 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Interessant ist das Auftreten von drei zusätzlichen Absorptionen bei 1650, 1632 und 1589 cm<sup>-1</sup>, welche sich eben nur durch die aufgeführten Nebenreaktionen erklären lassen. Bei den Übertragungsreaktionen werden C=C- und bei der Cyclisierung entlang der Polymerkette C=N-Bindungen gebildet, für die Absorptionen im Bereich zwischen 1500 und 1700 cm<sup>-1</sup> typisch sind.

Eine Bestimmung der Taktizitäten mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zeigte, dass die gebildeten Polymere, wie alle bislang vorgestellten Polymere, ataktisch aufgebaut sind. Die Triadenverteilungen von CIET5 und CIET16 sind in Tab. 3.22 aufgeführt.

Tab. 3.22: Triadenverteilung von mit Cp<sub>2</sub>ZrCl(OCOMe=CMe<sub>2</sub>) **8** und Cp<sub>2</sub>ZrCl<sup>+</sup> (**12**) in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %
	CIET5	CIET15
mm	29	29
mr	47	48
rr	24	23

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Borat}} = 1$  mmol/L,  $C_{\text{Zirk}} = 20$  mmol/L,  $T_{\text{CIET5}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{CIET15}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1$  h,  $C_{\text{AN}} = 1.5$  mol/L.

Nach den Polymerisationsversuchen mit den chlorhaltigen Zirkonocen-Komplexen **7** und **8** gilt es festzustellen, dass im Vergleich zu den Versuchen mit den Initiatoren **3** und **5** die Aktivität deutlich niedriger bzw. die Polymerisation deutlich langsamer ist. Dabei ist nicht eindeutig auszumachen, ob es sich um elektronische Effekte handelt, oder ob die Deaktivierung auf die „Halbierung“ der Anzahl der polymerisationsaktiven Gruppen im Zirkonocen zurückzuführen ist. Bei den Versuchen, die in Äquivalenz zum Collins-System mit einem Coinitiator durchgeführt wurden (CIET), wurde, wie in den Kapiteln 3.3.3 und 3.3.4, eine Absenkung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Polymerisationen ohne Coinitiator beobachtet. Bei der Polymerisation von AN mit **8** konnte weder eine Initiierungs- noch eine Inkubationsperiode anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse eindeutig nachgewiesen werden. Weiterhin konnten, wie schon in den vorangegangenen Kapiteln, allgemeine Hinweise über Nebenreaktionen gesammelt werden, wie z.B. die Übertragungsreaktion oder die Cyclisierungsreaktion. Eine stereospezifische Polymerisation wurde auch hier nicht beobachtet.

### 3.3.6 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden einige Versuche mit  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  (**9**) als (Haupt-)Initiator durchgeführt.

Durch die vorangegangenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass AN in DMF mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  (**8**) polymerisiert werden kann. Der Einsatz von **9** sollte zeigen, ob die Isopropyl-Brücke zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Liganden eine Auswirkung z.B. auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die Molmassenverteilung oder die Taktizität der Polymeren hat.

Es wurden Versuche sowohl mit als auch und ohne Tritylborat ( $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**1**)) durchgeführt. Die allgemeine Polymerisationsvorschrift ist im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Bei den Versuchen, welche analog zu dem Collins-System durchgeführt wurden, wurde durch Zugabe von **1** im Überschuss zu einer Lösung von **9** in DMF das Zirkonocen kationen  $[\text{MeC}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}]^+$  (**13**) in situ dargestellt. Die Konzentration an **1** bzw. **13** betrug 1 mmol/L. Variiert wurde nur die Konzentration an Zirkonocen mit 10 und 20 mmol/L. Die Reaktionstemperatur betrug stets 25°C, die Polymerisationszeit 60 Minuten und die Monomerkonzentration 1.5 mol/L. Bei den Versuchen in Anwesenheit von **1** wurde durch die verschiedenen Zirkonocenkonzentrationen auch das Verhältnis von **9** zu **1** und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen (**9**) zu Zirkonocen kation (**13**) variiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten Bedingungen AN polymerisiert werden kann. Insgesamt waren die Ausbeuten jeweils niedriger als die unter identischen Bedingungen mit **8** als (Haupt-)Initiator hergestellten Polymere (ClET5:  $X = 40.6 \%$ ; ClE5:  $X = 60.6 \%$ ). Auch hier wurde in

Anwesenheit von **1** und damit in Anwesenheit des Zirkonocenkatons **13**, im Vergleich zu den Versuchen ohne Tritylborat, eine Verringerung der Ausbeute festgestellt ( $X_{VerT2} = 3.1 \%$ ,  $X_{Ver2} = 51.3 \%$ ). Die Reaktionslösung war vor und während der Polymerisation orange, es konnte keine Gelierung oder Trübung beobachtet werden. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Tab. 3.23: Ergebnisse der Polymerisationen von AN in DMF mit  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  **9**.

Versuch	$C_{Zr} /$ $\text{mmol L}^{-1}$	$C_{Zr} / C_{Zr+}^a$	$X^b /$ %	$M_n$	$M_w / M_n$	$f^c$
VerT1		9	-	-	-	-
VerT2		19	3.1	5000	3.4	0.03
Ver1	10		17.5	12000	3.2	0.12
Ver2	20		51.3	9600	3.9	0.22

<sup>a</sup>  $C_{Zr+} = C_I = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenkatonen wurden in situ durch Umsetzung von **9** mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{PAN} \cdot 100 / m_{AN}$ ; <sup>c</sup>  $f = n_{PAN} / n_{Zirk}$  mit  $n_{PAN} = m_{PAN} / (M_{nPAN} - M_{(OCOMe=CMe_2)})$ .

Die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) des in Anwesenheit des Zirkonocenkatons (**13**) hergestellten Polymers (VerT2) liegt bei 5000 g/mol, der Dispersionsindex ( $M_w/M_n$ ) bei 3.4 und die Initiatoreffizienz ( $f$ ) bei 0.03. Bei den Versuchen ohne Coinitiator beträgt die mittlere Molmasse der erhaltenen Polymere 9600 (Ver2) bzw. 12000 g/mol (Ver1). Sie sind im Vergleich zu den analogen mit **8** hergestellten Polymeren höher (z.B.  $M_{nCIE5} = 6000 \text{ g/mol}$ ). Die Dispersionsindices liegen mit 3.2 bzw. 3.9 in einem ähnlichen Bereich, die Initiatoreffizienzen sind mit 0.12 bzw. 0.22 dagegen deutlich niedriger (CIE3:  $M_w/M_n = 3.5$ ,  $f = 0.32$ ; CIE5:  $M_w/M_n = 3.9$ ,  $f = 0.41$ ). Das bedeutet, dass bei der Polymerisation mit **9** weniger aktive Teilchen in der Reaktionsmischung vorlagen bzw. gebildet wurden. Das heißt aber auch, dass die Initiierungsreaktion im Vergleich zu **8** durch die Anwesenheit der Isopropylgruppe gehemmt wird, was wiederum bedeutet, dass sich die Brücke in der Nähe der polymerisationsaktiven Gruppe befinden muss. Betrachtet man sich noch mal den Startschritt, der prinzipiell so sein sollte, wie in

Abbildung 3.25 (S. 44) dargestellt ist, mit dem Unterschied, dass die an der Reaktion nicht beteiligte Enolatgruppe ( $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ) gegen ein Chlor ausgetauscht ist, spricht die Hemmung für die Startreaktion a), da hier die polymerisationsaktive Gruppe an das Zirkonium gebunden ist und das Monomer nicht mehr von allen Seiten an das Metall koordinieren kann. Allerdings kann auch bei einem anionischen Mechanismus die Brücke den Zugang des Monomeren an das aktive Zentrum erschweren, da Gleichgewichte zwischen freien Ionenpaaren und assoziierten Ionen vorliegen (Abb. 3.46 a) und b)). Liegen während der Polymerisation nicht vollständig getrennte Ionenpaare vor, können die Monomerteilchen im Vergleich zu dem unverbrücktem Zirkonocen räumlich gesehen das aktive Zentrum wiederum von weniger Seiten erreichen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird.

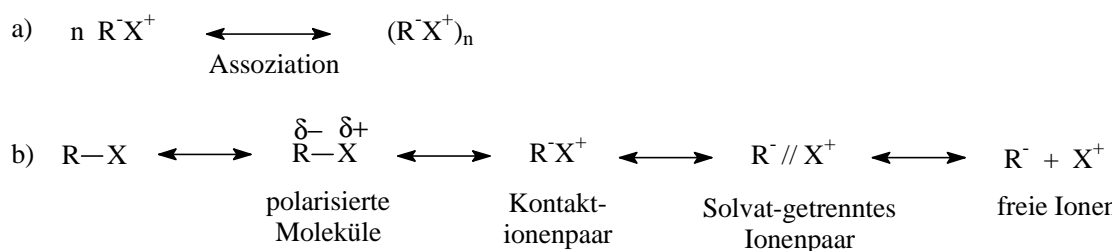


Abb. 3.46: a) Allgemeines Gleichgewicht zwischen freien Ionenpaaren und Ionenassoziaten, b) speziellere Darstellung der Ionengleichgewichte.

Vergleicht man die Initiatoreffizienz der Versuche mit und ohne Coinitiator ( $f_{\text{Ver}T2} = 0.03$  vs.  $f_{\text{Ver}2} = 0.22$ ) scheint es so zu sein, dass durch die Anwesenheit von **13** die Polymerisation von AN in DMF innerhalb von 60 Minuten fast vollständig inhibiert wird. Die wenigen gebildeten aktiven Teilchen werden scheinbar direkt abgefangen. Als Inhibitor scheint wieder das Zirkonocenkation zu fungieren. Im wesentlichen könnte die Inhibierungsreaktion bei der Polymerisation von AN in DMF mit **9** und **13** der Abbruch- oder Inhibierungsreaktion entsprechen, wie sie für die Polymerisation mit dem unverbrücktem „Chlorenolat“ **8** in Abbildung 3.45 dargestellt ist.

In Abbildung 3.47 sind die GPC-Spektren von Ver2 und ClE5 aufgeführt. Wie bei den vorangehenden Versuchen wird auch mit **9** ein oligomerer Anteil gebildet.

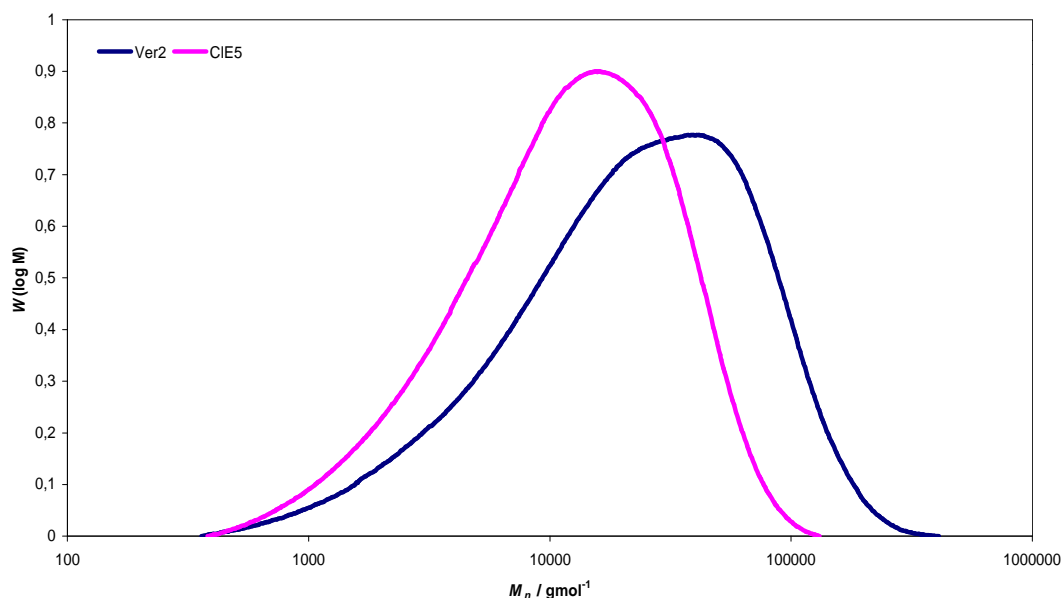


Abb. 3.47: GPC-Spektren der Versuche Ver2 und ClE5.

Die Aufnahme eines IR-Spektrums von Ver2 entspricht, wie bei den Versuchen mit **8** als (Haupt-)Initiator, weitgehend dem unter Kapitel 3.3.2 aufgeführten Spektrum von BiD5 (Abb. 3.26) und ist in Anhang A abgebildet (Abb. A.6). Auffällig sind insbesondere Absorptionen zwischen 1500 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ , da in diesem Bereich die Valenzschwingungen von Doppelbindungen absorbieren. Diese können bei der Polymerisation von AN nur durch Übertragungsreaktionen ( $\text{C}=\text{C}$ ) oder durch eine Cyclisierung entlang einer Polymerkette ( $\text{C}=\text{N}$ ) gebildet werden. Im vorliegenden Fall treten zwei Absorptionen bei 1631 und 1588  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Um eine Aussage hinsichtlich des Einflusses der Isopropyl-Brücke auf die Taktizität der gebildeten Polymere machen zu können, wurde ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse von Ver2 durchgeführt, welche zeigte, dass dieses ataktisch aufgebaut ist (Tab. 3.24) und sich nicht signifikant von den bisher vorgestellten Polymeren unterscheidet (vergleiche auch Spalte 3).

Tab. 3.24: Triadenverteilung von mit  $\text{Me}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  **9** in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %
	Ver2	CIE5
mm	28	29
mr	47	47
rr	25	24

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

Letztlich muss man sagen, dass der Einbau einer die Cp-Liganden verbrückenden Isopropylgruppe die Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zum Initiator **8** weiter herabsetzt. Es werden nur wenige aktive Teilchen im beobachteten Zeitraum gebildet. Durch die Anwesenheit eines Coinitiators wird die Polymerisation von AN in DMF innerhalb von 60 Minuten fast vollständig inhibiert. Die Taktizität wird durch die Isopropylgruppe nicht verändert und es wird wiederum nur ataktisches PAN erhalten.



### 3.3.7 $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$ und $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Tributylammoniumtetraphenylborat ( $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  (**6**)) als Coinitiator verwendet. Diese Versuche sollten zeigen, ob die Art des Coinitiators, Tritylborat (**1**) versus Ammoniumborat (**6**), und damit die Art des Gegenions,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**1**) bzw.  $[\text{BPh}_4]^-$  (**6**), des Zirkonocenkations Einfluss auf Polymerisationsgeschwindigkeit und die Eigenschaften (z.B. Taktizität) des PANs ausgeübt. Als Zirkonocene wurden **3**, **5** und **8** eingesetzt.

Die Zirkonocenkationen  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{BPh}_4]$  (**14**),  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)][\text{BPh}_4]$  (**15**) bzw.  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}][\text{BPh}_4]$  (**16**) wurden in situ durch die Zugabe von **6** im Unterschuss zu den jeweiligen Zirkonocen-Lösungen dargestellt. Die Konzentration an **6** bzw. **14**, **15** oder **16** betrug stets 1 mmol/L. Variiert wurde die Konzentration der Zirkonocene mit 10 und 20 mmol/L, wodurch gleichzeitig auch das Verhältnis von neutralem Zirkonocen zu Zirkonocenkation verändert wurde. Die Reaktionstemperatur betrug stets 25°C, die Polymerisationszeit 60 Minuten und die Monomerkonzentration 1.5 mol/L. Die allgemeine Versuchsvorschrift ist im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.25 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass nur mit **5** in beiden Versuchen AN polymerisiert werden konnte. Mit **8** konnte nur bei einer Zirkonocenkonzentration von 20 mmol/L PAN isoliert werden, mit **3** gelang es in beiden Fällen nicht, eine Polymerisation von AN nachzuweisen. Die zuletzt genannten Ergebnisse laufen einher mit den Polymerisationsergebnissen bei denen unter identischen Reaktionsbedingungen innerhalb von 60 Minuten mit dem Initiatorsystem bestehend aus **3** und **1** kein bzw. nur eine sehr geringe Menge an PAN dargestellt werden konnte. Geht man von der gleichen Ursache aus, so liegt auch hier eine Inhibierungsreaktion vor, an der das Zirkonocenkation beteiligt ist (siehe auch Kapitel 3.3.3, besonders Abb.3.31). Bei den drei erfolgreichen

Polymerisationen sind die Ausbeuten jeweils niedriger als bei den analogen Versuchen, bei welchen **1** als Coinitiator eingesetzt wurde (Am3:  $X = 33.8\%$  vs. BiDT3:  $X = 79\%$ ; Am4:  $X = 66.9\%$  vs. BiDT5:  $X = 81.5\%$  und Am6:  $X = 36.6\%$  vs. ClET5:  $X = 40.6\%$ ). Bei den Versuchen mit **3** konnten, hinsichtlich Farbe und Viskosität, keine Änderungen beobachtet werden. Bei den erfolgreichen Polymerisationen konnte dagegen analog zu den mit **1** durchgeführten Versuchen eine Farbänderung von gelb nach orange beobachtet werden. Eine Gelierung wurde in allen Fällen nicht beobachtet. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Tab. 3.25: Ergebnisse der Polymerisationen von AN mit  $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  **6** als Coinitiator in DMF. <sup>a</sup>

Versuch	Hauptinitiator	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$ <sup>b</sup>	$X$ <sup>c</sup> / %	$M_n$	$M_w/M_n$	$f$ <sup>d</sup>
Am1	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	9	-	-	-	-
Am2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	19	-	-	-	-
Am3	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ ( <b>5</b> )	9	33.8	5500	3.3	0.50
Am4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ ( <b>5</b> )	19	66.9	4900	4.0	0.56
Am5	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	9	-	-	-	-
Am6	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	19	36.3	5400	2.8	0.27

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$ ; <sup>b</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{6}} = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenkationen wurden in situ dargestellt; <sup>c</sup>  $X = m_{\text{PAN}}^*100/m_{\text{AN}}$ ; <sup>d</sup>  $f = n_{\text{PAN}}/n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}}/(M_{n\text{PAN}} - M_{\text{R}})$  mit  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ .

Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der erhaltenen Polymere liegen bei 5400 (Am6), 5000 (Am4) und 4900 g/mol (Am3). Sie sind allesamt niedriger als die der mit **1** hergestellten Analoga (ClET5:  $M_n = 6400 \text{ g/mol}$ ; BiDT3:  $M_n = 12700 \text{ g/mol}$ ; BiDT5:  $M_n = 8000 \text{ g/mol}$ ). Die Dispersionsindizes sind mit 2.8 (Am6) nahezu gleich bzw. mit 4.3 (Am3) bzw. 5.0 (Am4) deutlich niedriger ((ClET5:  $M_w/M_n = 2.7$ ; BiDT3:  $M_w/M_n = 3.3$ ; BiDT5:  $M_w/M_n = 4.0$ ). Die Initiator-effizienzen sind bis auf bei dem Versuch Am4, bei welchem **5** mit einer

Konzentration von 20 mmol/L eingesetzt wurde, annähernd gleich (Am3:  $f = 0.05$  vs. BiDT3:  $f = 0.05$ ; Am4:  $f = 0.56$  vs. BiDT5:  $f = 0.41$  und Am6:  $f = 0.27$  vs. ClET5:  $f = 0.26$ ).

Die, im Vergleich zu den mit **1** als Coinitiator hergestellten Polymeren, niedrigeren Ausbeuten und mittleren Molmassen bei annähernd gleicher Initiator-effizienz weisen darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Einsatz von **6** geringer bzw. die Aktivität  $A$  bezogen die Auswaage an Polymer pro 1 h und pro (Brutto-)Stoffmenge des Initiators ( $A = m_{PANi} / n_{Zirk} * t$ );  $A_{BiDT5} = 3.25$  g(AN) h<sup>-1</sup> mmol(Zirk)<sup>-1</sup> vs.  $A_{Am4} = 2.7$  g(AN) h<sup>-1</sup> mmol(Zirk)<sup>-1</sup>) kleiner geworden ist. Dies kann an einer Inhibierungsreaktion bzw. Abbruchreaktion liegen, wie sie schon für die Versuche mit **1** als Coinitiator postuliert wurde (siehe Abb. 3.35 und Abb. 3.45). Diese Abbruch- oder Inhibierungsreaktion scheinen ähnlich schnell zu sein, wie der Vergleich der Initiatoreffizienz zeigt. Die Verringerung der Dispersionsindices weist darauf hin, dass die Anzahl an Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen durch den Einsatz von **6** verringert wird. Bei einer anionischen Polymerisation könnte eine Erklärung für die Beobachtung sein, dass keine „nackten“ Ionenpaare vorliegen (wofür es im vorherigen Kapitel schon einen Hinweis gab), sondern dass sich das Kation-Anion-Paar ([Cp<sub>2</sub>ZrR]<sup>+</sup>[AN-R]<sup>-</sup>) in unmittelbarer Nähe befindet. Nun ist es denkbar, dass das Tetraphenylborat [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> nicht nur an sein „Ursprungs“-Kation koordiniert ist, sondern auch an ein solches Kation-Anion-Paar koordiniert. Das Tetraphenylborat [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> würde im Vergleich zum perfluorierten Tetraphenylborat [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in einem solchen Fall an das „Zirkonocen-kation“ des Paares stärker koordinieren. Das [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> könnte dadurch eine Seite blockieren, wodurch die Anlagerung des Monomeren und damit der Kettenwachstum erschwert würde.

Um den Einfluss von **6** bzw. des Gegenions  $[\text{BPh}_4]^-$  des Zirkonocenkations auf die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere zu ermitteln, wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren angefertigt. Die Auswertung dieser zeigte, dass kein Einfluss vorhanden ist und wie in allen bislang vorgestellten Versuchen ausschließlich ataktisches Material erhalten wurde. Die Triadenverteilungen von Am4 und Am6 sind in Tabelle 3.26 aufgelistet. Zusätzlich wurden zum Vergleich die analogen Versuche BiDT5 und ClET5, bei welchen Tritylborat **1** als Coinitiator eingesetzt wurde, mit aufgeführt. Auf diese Weise zeigt sich, dass die Taktizitäten der mit **6** hergestellten Polymere mit denen vergleichbar sind.

Tab. 3.26: Triadenverteilung von mit  $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  **6** als Coinitiator in DMF hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	Am4	Am6	BiDT5	ClET5
mm	29	28	29	29
mr	47	48	47	47
rr	24	24	24	24

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_{\text{Borat}} = 1 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

Es gilt festzustellen, dass es auch bei einem Wechsel des Coinitiators bzw. des Borat-Anions von  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**1**) zu  $[\text{BPh}_4]^-$  (**6**) zu Abbruchreaktionen kommt, an denen scheinbar die Zirkonocenkationen beteiligt sind. Unter gleichen Versuchsbedingungen ist die Initiatoreffizienz sehr ähnlich. Die Polymerisationen mit **6** als Coinitiator verlaufen geringfügig langsamer als die entsprechenden Versuche mit **1**. Eine Änderung der Taktizität des PANs wurde nicht beobachtet.

### 3.4 Polymerisationen von AN in gemischten Lösemitteln

Durch die bislang vorgestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Komplexen von der Art des Lösemittels abhängt. Bei der Verwendung von Toluol und DMF als Lösemittel wurden gravierende Unterschiede festgestellt. In Toluol ist eine Polymerisation von AN mit **3** nicht und mit **5** lediglich eine Oligomerisierung (2 bis 10 Monomereinheiten) möglich, während in DMF in vielen Fällen eine Polymerisation mit hohen Ausbeuten nachgewiesen werden kann. Auch eine Polymerisation ohne den Einsatz eines Coinitiators konnte beobachtet werden. Mit weiteren Versuchen sollte daher der Einfluss von DMF auf die Polymerisationsaktivität untersucht werden.

So ist z.B. denkbar, dass DMF direkt an der Initiierung beteiligt ist. Die beobachteten niedrigen Initiatoreffizienzen ( $f < 1$ ) können ein Hinweis auf Abbruchreaktionen sein oder auch ein Hinweis auf das Vorliegen einer langsamen vorgelagerten Bildungsreaktionen der aktiven Teilchen. Möglich ist aber auch, dass die Erhöhung der Ausbeute in DMF auf die verschiedenen Polaritäten von Toluol und DMF (Toluol = unpolar, DMF = polar) zurückzuführen ist.

Es wurden verschiedene Lösemittelmischungen von Toluol und DMF hergestellt. Als Initiatoren wurden **3** (DiEx1-3) und **5** (BiEx1-3) ohne weiteren Zusatz Einsatz eines Coinitiators verwendet. Mit Ausnahme der Versuche DiEx3 und BiEx3 wurden die Versuche mit einer Zirkonocenkonzentration von 20 mmol/L ( $C_{ZrEx3} = 10$  mmol/L) bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die Polymerisationszeit betrug jeweils 3 h, die Monomerkonzentration 1.5 mol/L.

Bei den Versuchen DiEx1 und BiEx1 wurde ein Lösemittelgemisch von 17 Volumenanteilen Toluol und einem Volumenanteil DMF verwendet. Um zu gewährleisten, dass eine mögliche Zwischenverbindung zwischen Zirkonocen und

DMF entstehen kann, wurde 1 h gerührt. Danach wurde durch Zugabe des Monomeren die Polymerisation gestartet.

Bei den Versuchen DiEx2 und BiEx2 wurde mit einem Lösemittelgemisch gearbeitet, welches in gleichen Volumenanteilen Toluol und DMF enthielt. Die Versuchsdurchführung erfolgte in der beschriebenen Weise.

Die Versuche DiEx3 und BiEx3 bestanden aus zwei Teilen. Zunächst wurde ein Lösemittelgemisch verwendet, welches zu 2 Volumenanteilen aus DMF und zu einem Volumenanteil aus Toluol bestand. Die Konzentration an Zirkonocen betrug zu diesem Zeitpunkt 20 mmol/L. Es wurden 0.08 mL AN zugesetzt ( $C_{ANI} = 0.06$  mmol/L), das Gesamtvolumen betrug 20 mL. Um zu gewährleisten, dass eine polymerisationsaktive Struktur entsteht, wurde 1 h gerührt. Danach erfolgte die Verdünnung durch 16 mL Toluol, wodurch sich ein neues Lösemittelverhältnis von 2 Volumenanteilen Toluol und 1 Anteil DMF ergab. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe von 3.92 mL AN gestartet ( $C_{AN_{ges}} = 1.5$  mol/L).

Die allgemeinen Polymerisationsvorschriften sind im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass die Ausbeute mit steigendem Anteil an DMF zunimmt. Bei den Versuchen DiEx1 und BiEx1 konnte keine Polymerisation nachgewiesen werden. Daraus kann gefolgert werden, dass DMF nicht direkt an der Initiierung beteiligt ist, da bei einem Lösemittelverhältnis von 17 Anteilen Toluol zu 1 Anteil DMF genügend DMF vorhanden war, um mit dem Zirkonocen eine neue aktive Spezies zu bilden ( $n_{DMF} = 12.09$  mmol zu  $n_{Zirk} = 0.4$  mmol). Bei den Versuchen DiEx3 und BiEx3, bei welchen zunächst eine geringe Menge AN in einem Lösemittelgemisch von zwei Volumenanteilen DMF und einem Anteil Toluol anpolymerisiert wurde, um nach Verdünnung mit Toluol auf das umgekehrte Lösemittelverhältnis als „normale“ Polymerisation, d.h. unter Standardbedingungen, weiterzulaufen, konnten mit 12.5 % (DiEx3) und 1.17 % (BiEx3) nur geringe Ausbeuten nachgewiesen werden. Dass sich im ersten Teil

des Versuches keine aktiven Zentren gebildet haben, ist unwahrscheinlich, da hier der Anteil an DMF hoch war, höher als bei den Versuchen DiEx2 und BiEx2, bei welchen mit 60.6 % und 36.6 % akzeptable Ausbeuten erzielt wurden. Dies ist ein Hinweis auf einen Einfluss der Polarität der Lösemittel.

Bei den erfolgreichen Polymerisationen mit **3** wurde während der Polymerisation eine Veränderung der Farbe von farblos nach rosa beobachtet, bei den Versuchen mit **5** trat eine Farbänderung von gelb nach orange auf, eine Gelierung in allen Fällen nicht. Die ausgefällten und getrockneten Polymere waren hell-gelb.

Auffällig bei den Versuchen ist, dass die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) aller erhaltenen Polymere deutlich höher und die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) deutlich niedriger sind als die der in reinem DMF unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellten Polymere (BiD5:  $M_n = 3700$  g/mol,  $M_w/M_n = 19.1$ ; DiD5:  $M_n = 22000$  g/mol,  $M_w/M_n = 5.2$ ). Allerdings ist auch die Initiatoreffizienz niedriger (BiD5:  $f = 1.07$ , DiD5:  $f = 0.15$ ).

Tab. 3.27: Ergebnisse der Polymerisationen von AN in mit Lösemittelmischungen von Toluol und DMF. <sup>a</sup>

Versuch	$V_{Tol}/V_{DMF}$	$X^b /$ %	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^c$
DiEx1	17/1	-	-	-	-
DiEx2	1/1	60.6	35500	2.8	0.07
DiEx3 <sup>d</sup>	2/1	12.5	50150	2.7	0.01
BiEx1	17/1	-	-	-	-
BiEx2	1/1	36.6	11000	4.4	0.20
BiEx3 <sup>d</sup>	2/1	1.17	5400	4.2	0.28

<sup>a</sup> Reaktionsbedingung:  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 3$  h,  $C_{Zr} = 20$  mmol/L,  $V_{ges} = 20$  mL;

<sup>b</sup>  $X = m_{PAN} \cdot 100 / m_{AN}$ ; <sup>c</sup>  $f = n_{PAN} / n_{Zirk}$ , mit  $n_{PAN} = m_{PAN} / (M_{nPAN} - M_{R'})$  mit  $R' = \text{Me}$ ,  $\text{OCOMe} = \text{CMe}_2$ ; <sup>d</sup>  $V_{ges} = 40$  mL,  $C_{Zr} = 10$  mmol/L,  $m_{ANein} = 3.2$  g.

Die niedrige Initiatoreffizienz ist, wie bei den bereits diskutierten Versuchsreihen, ein Hinweis darauf, dass die aktiven Zentren entweder erst in einer vorgelagerten Reaktion gebildet werden, oder dass sie einer schnellen Abbruch- bzw. Inhibierungsreaktion unterliegen. Die wenigen aktiven Initiator-moleküle unterliegen scheinbar in Anwesenheit von Toluol weniger Abbruch- oder Übertragungsreaktionen, wodurch die Dispersionsindizes niedriger werden, d.h. dass die Einheitlichkeit der Polymere besser wird. Gleichzeitig werden die Polymerketten länger. Eine Erklärung könnte sein, dass im Falle einer anionisch ausgerichteten Polymerisation je nach Polarität des Lösemittels die Ionenpaare  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+[\text{CH}_2\text{CHR}'\text{CN}]^-$  (das  $\text{C}$  trägt die negative Ladung) mehr oder weniger stark voneinander getrennt vorliegen (Abb. 3.48). Liegen sie eng beieinander, wie es in Toluol, unpolar, wahrscheinlich der Fall ist, läuft der Einbau eines Monomeren stark verlangsamt ab.

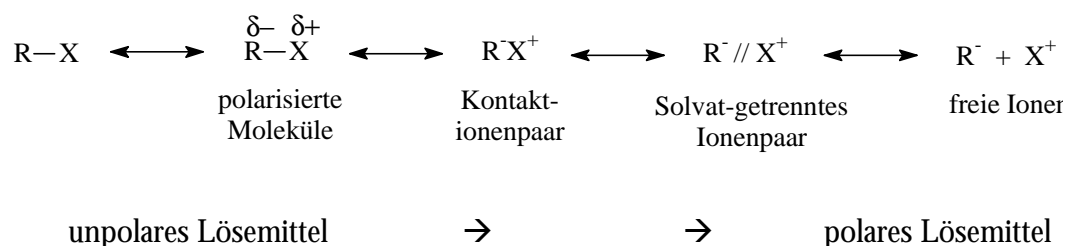


Abb. 3.48: allgemeine Darstellung der Ionengleichgewichte in Abhängigkeit von der Polarität des Lösemittels.

Um den Einfluss der Art des Lösemittels auf die Mikrostruktur zu ermitteln, wurde eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse der gebildeten Polymere durchgeführt, welche zeigte, dass diese ataktisch aufgebaut sind. In den Tabellen 3.27 und 3.28 sind die ermittelten Triadenverteilungen von DiEx2 und DiEX3 (Tab. 3.28) sowie BiEx2 und BiEx3 (Tab. 3.29) aufgeführt. Zusätzlich wurden zum Vergleich die Versuche DiD5 und BiD5, bei welchen DMF als reines Lösemittel eingesetzt wurde, mit aufgelistet und es zeigt sich, dass sie gut miteinander zu vergleichen sind.



Es zeigte sich auch, dass die Stereospezifität von PAN mit steigendem Anteil an Toluol geringfügig zunimmt. Der isotaktische Anteil (mm) ist bei einem Lösemittelverhältnis von  $V_{\text{Toluol}}$  zu  $V_{\text{DMF}}$  von 2:1 am größten, gleichzeitig ist der syndiotaktische Anteil (rr) bei diesem System am geringsten.

Tab. 3.28: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  **3** in Lösemittelgemischen hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	DiEx2 <sup>b</sup>	DiEx3 <sup>c</sup>	DiD5 <sup>d</sup>
mm	30	32	30
mr	45	46	45
rr	25	22	25

<sup>a</sup> allgemeine Reaktionsbedingungen:  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1$  h,  $C_{\text{AN}} = 1.5$  mol/L; <sup>b</sup> Lösemittel = Toluol/DMF 1/1,  $C_{\text{Zirk}} = 20$  mmol/L, <sup>c</sup> Lösemittel = Toluol/DMF 2/1,  $C_{\text{Zirk}} = 10$  mmol/L, <sup>d</sup> Lösemittel = DMF.

Tab. 3.29: Triadenverteilung von mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  **5** in Lösemittelgemischen hergestellten PAN. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	BiEx2 <sup>b</sup>	BiEx3 <sup>c</sup>	BiD5 <sup>d</sup>
mm	31	31	30
mr	45	46	46
rr	24	23	24

<sup>a</sup> allgemeine Reaktionsbedingungen:  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1$  h,  $C_{\text{AN}} = 1.5$  mol/L; <sup>b</sup> Lösemittel = Toluol/DMF 1/1,  $C_{\text{Zirk}} = 20$  mmol/L, <sup>c</sup> Lösemittel = Toluol/DMF 2/1,  $C_{\text{Zirk}} = 10$  mmol/L, <sup>d</sup> Lösemittel = DMF.

Es gilt festzustellen, dass die Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Komplexen von der Art des Lösemittels (polar / unpolar) abhängt und dass DMF nicht als Reaktionspartner an der Initiierung beteiligt ist, da bei den Polymerisationen mit einem Lösemittelverhältnis von 17 Anteilen Toluol zu 1 Anteil DMF genügend DMF vorhanden war, um mit dem Zirkonocen eine neue aktive Spezies zu bilden. Auch die zweigeteilten Versuche weisen in diese Richtung. Die mit steigendem Toluol-Gehalt sinkenden Ausbeuten, abnehmenden Dispersionsindices und steigenden mittleren Molmassen, lassen sich mit einem anionischen Mechanismus erklären. Der Unterschied zwischen DMF und Toluol besteht in der Polarität der Lösemittel. In diesen beiden Lösemitteln sind die Ionenpaare unterschiedlich weit von einander getrennt. Liegen sie eng beieinander wird die Wachstumsreaktion auf Grund sterischer Faktoren langsamer sein und somit wird weniger Polymer innerhalb des untersuchten Zeitraums gebildet werden. Aber auch die intermolekularen Abbruchreaktionen werden langsamer, so dass längere Ketten gebildet werden können. Diese Beschreibung betrifft die Polymerisation in Toluol. In DMF sollten die Ionenpaare von einander getrennt vorliegen, wodurch alle Reaktionen, sowohl die Kettenwachstums- als auch die Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen, im Vergleich zur Polymerisation in Toluol schneller ablaufen können. Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigte, dass nur ataktisches PAN dargestellt wurde.

### 3.5 Polymerisationen anderer Monomere in DMF

Wie gezeigt werden konnte, kann PAN nicht, wie PMMA, in Toluol /17 -23, 48/ wohl aber in DMF in guten Ausbeuten hergestellt werden. Diese Ergebnisse sind nicht nur dadurch zu erklären, dass es sich im Gegensatz zu Toluol bei DMF um einen „Löser“ für PAN handelt. Vielmehr hat auch die Polarität des Lösemittels einen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten. So konnte in Kapitel 3.4 gezeigt werden, dass mit zunehmendem Anteil an DMF die Ausbeute an PAN erhöht wird.

Zum Abschluss der Untersuchungen wurden noch Polymerisationsversuche mit zwei weiteren polaren Monomeren, Methylmethacrylat (MMA) und Methacrylnitril (MAN), in DMF durchgeführt. Diese Versuche sollen zeigen, ob sich auch bei diesen Monomeren durch die Art des Lösemittels (polar statt unpolar) ein anderes Polymerisationsverhalten ergibt.

Als Initiatoren wurden **3**, **5** und **8** verwendet. Bei allen handelt es sich um in Toluol aktive Initiatoren bei der Polymerisation von MMA nach Collins. Es wurden sowohl Versuche ohne Zusatz eines Coinitiators als auch Versuche analog der Methode nach Collins mit **1** als Coinitiator durchgeführt.

Bei letzteren Versuchen wurde durch die Zugabe von **1** im Unterschuss zu einer Lösung des entsprechenden Zirkonocens das Zirkonocen-kationen in situ dargestellt. Die Konzentration an **1** bzw.  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**10**),  $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$  (**11**),  $\text{Cl}$  (**12**)) betrug 1 mmol/L. Alle Polymerisationen wurden durch die Zugabe des jeweiligen Monomers gestartet. Variiert wurde die Konzentration an Zirkonocen mit 5, 10 und 20 mmol/L. Die Reaktionstemperatur betrug stets 25°C, die Polymerisationszeit 60 Minuten und die Monomerkonzentration 1.5 mol/L. Bei den Versuchen in Anwesenheit von **1** wurde durch die verschiedenen Zirkonocen-konzentrationen auch das Verhältnis von Zirkonocen zu **1** und abhängig davon das Verhältnis von neutralem

Zirkonocen zu Zirkonocen-kation variiert. Die allgemeinen Polymerisationsvorschriften für Versuche mit und ohne Coinitiator sind im experimentellen Teil der Arbeit aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 3.30 – 3.33 zusammengefasst.

Um sicher zu gehen, dass weder **1** noch **10**, **11** oder **12** allein in DMF eine Polymerisation initiieren kann, wurden Blindversuche durchgeführt. Die Konzentrationen der Zirkonocen-kationen **10**, **11** bzw. **12** sowie die von **1** betrugen dabei stets 5 mmol/L. Die Versuche wurden jeweils bei einer Temperatur von 25°C und einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 3 h. Es konnte gezeigt werden, dass weder die Kationen (**10** – **12**) noch **1** in der Lage sind, die Polymerisation von MMA oder MAN zu initiieren.

Tab. 3.30: Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit verschiedenen Initiatoren ohne Zusatz von  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF. <sup>a</sup>

Versuch	Initiator	$C_{\text{Zr}}$ mmol L <sup>-1</sup>	$X^b$ %	$M_n$	$M_w/M_n$
MMA10	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	5	-	-	-
MMA11	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	10	-	-	-
MMA12	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	20	-	-	-
MMA13	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	5	-	-	-
MMA14	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	10	-	-	-
MMA15	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	20	2.3	19300	1,3
MMA16	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	5	-	-	-
MMA17	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	10	-	-	-
MMA18	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	20	-	-	-

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{MMA}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$ ; <sup>b</sup>  $X = m_{\text{PMMA}}^*100/m_{\text{MMA}}$ .

Tab. 3.31: Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit verschiedenen Initiatoren in Anwesenheit von  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF <sup>a</sup>

Versuch	Initiator	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$ <sup>b</sup>	$X$ <sup>c</sup> %	$M_n$	$M_w/M_n$
MMA1	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	4	-	-	-
MMA2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	9	-	-	-
MMA3	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	19	-	-	-
MMA4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	4	-	-	-
MMA5	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	9	-	-	-
MMA6	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	19	-	-	-
MMA7	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	4	-	-	-
MMA8	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	9	-	-	-
MMA9	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	19	-	-	-

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{MMA}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$ ; <sup>b</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von des jeweiligen Zirkonocens mit **1** dargestellt.

<sup>c</sup>  $X = m_{\text{PMMMA}} * 100 / m_{\text{MMA}}$ .

Tab. 3.32: Ergebnisse der Polymerisation von MAN mit verschiedenen Initiatoren ohne Zusatz von  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF.

Versuch	Initiator	$C_{\text{Zr}}$ $\text{mmol L}^{-1}$	$X$ <sup>b</sup> %	$M_n$	$M_w/M_n$
MAN10	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	5	-	-	-
MAN11	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	10	-	-	-
MAN12	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	20	-	-	-
MAN13	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	5	-	-	-
MAN14	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	10	-	-	-
MAN15	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	20	20.5	8700	4.4
MAN16	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	5	-	-	-
MAN17	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	10	-	-	-
MAN18	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	20	-	-	-

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{MAN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$ ; <sup>b</sup>  $X = m_{\text{PMAN}} * 100 / m_{\text{MAN}}$ .

Tab. 3.33: Ergebnisse der Polymerisation von MAN mit verschiedenen Initiatoren in Anwesenheit von  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  **1** in DMF.

Versuch	Initiator	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}^a$	$X^b$ %	$M_n$	$M_w/M_n$
MAN1	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	4	-	-	-
MAN2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	9	-	-	-
MAN3	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ( <b>3</b> )	19	-	-	-
MAN4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	4	-	-	-
MAN5	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	9	-	-	-
MAN6	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>5</b> )	19	-	-	-
MAN7	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	4	-	-	-
MAN8	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	9	-	-	-
MAN9	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ ( <b>8</b> )	19	-	-	-

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{MAN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$ ; <sup>b</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = C_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von des jeweiligen Zirkonocens mit **1** dargestellt.

<sup>b</sup>  $X = m_{\text{PMAN}} \cdot 100 / m_{\text{MAN}}$ .

Wie sich überraschender Weise zeigte, ist nur **5** ohne weiteren Coinitiator mit einer Konzentration von 20 mmol/L in der Lage, MMA bzw. MAN in DMF zu polymerisieren. Ein bimetallischer Mechanismus (Collins-Mechanismus) konnte nicht beobachtet werden, d.h. bei Einsatz eines Coinitiators (**1**) bzw. in Anwesenheit von Zirkonocenationen (**10-12**) konnte bei beiden Monomeren (MAN und MMA) innerhalb der gewählten Polymerisationszeit keine Polymerisation nachgewiesen werden. Die isolierten Polymere konnten im Falle des PMMAs als farbloses, im Falle des PMANs als hell-gelbes Pulver erhalten werden. Dabei waren die Ausbeuten gering ( $X_{\text{PMMA}} = 2.3 \%$ ;  $X_{\text{PMAN}} = 20.5 \%$ ). Die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) des PMMAs betrug 19300 g/mol, die des PMANs 8700 g/mol. Die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) lagen bei 1.3 (PMMA) sowie bei 4.4 (PMAN).

Dass MMA in DMF nicht mehr nach der Collins-Methode /17/ polymerisiert werden konnte, obwohl Katalysator-Systeme verwendet wurden, die in Toluol eine Polymerisationsaktivität bezüglich MMA zeigten, kann als Hinweis gewertet werden, dass scheinbar eine Ladungstrennung ( $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+[\text{OCOMe}=\text{CMeR}']^-$ ) vorhanden ist. Bei dem Mechanismus nach Collins wird jedoch eine Bindung von MMA zu einem Zirkonocen ( $\text{Cp}_2\text{ZrMe} - \text{OCOMe}=\text{CMe}(\text{MMA})_n\text{R}'$ ) vorausgesetzt (Abb. 3.49), wird diese auf Grund einer Ladungstrennung nicht möglich, wird diese Reaktion stark gehemmt.

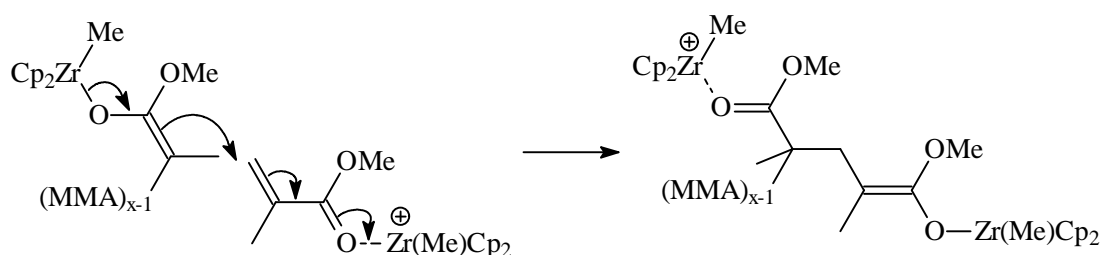


Abb 3.49: Bimetallischer Kettenwachstumsschritt bei der Polymerisation von MMA mit Zirkonocenmethyl-Katalysatoren /18/.

PMAN wurde mit einer geringfügig höheren Ausbeute als PMMA erhalten, oder anders ausgedrückt, die Aktivität bei der Polymerisation von MMA mit **5** in DMF war niedriger als die bei der Polymerisation von MAN unter denselben Bedingungen, welche wiederum geringer war als die Aktivität bei der Darstellung von PAN mit **5** in DMF ( $X_{\text{PAN}} = 96\%$ ,  $T_{\text{P}} = 60$  min). Yamamoto et al. /34/ beobachteten eine ähnliche Tendenz für die Vinyl Polymerisation mit Dialkylbis(dipyridyl)eisen(II) in polaren Lösemitteln. Während z.B. AN mit dem Diethyl-Komplex bei 30°C innerhalb von 9 Minuten mit einer Ausbeute von 30 % polymerisiert werden konnte, wurde PMAN mit einer Ausbeute von 53 % erst nach 3 Tagen erhalten und PMMA konnte selbst nach 3 Tagen nur mit einer Ausbeute von 5.6 % isoliert werden. Die Autoren führen dieses Verhalten auf die Elektronegativität der Monomere zurück. Sie stellten fest, dass elektronegativere

Monomere, wie AN, schnell, Monomere mit einer mittleren Elektronegativität, wie MAN oder MMA, dagegen langsamer polymerisiert werden.

Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert, in Kombination mit der MO-Theorie, das HSAB-Konzept (hard and soft acids and basis), bei welchem die beteiligten Substanzen in harte und weiche Säuren bzw. Basen oder besser in harte bzw. weiche Elektro- bzw. Nucleophile eingeteilt werden können /51/. Wobei Monomere mit zunehmender Elektronegativität härter werden. Es ist jedoch zu beachten, dass allgemein die Stärke eines Elektro- bzw. Nucleophils immer in Korrelation zu dem entsprechenden Reaktionspartnern zu sehen ist. Allgemein konnte beobachtet werden, dass harte bzw. weiche Nucleophile schneller mit harten bzw. weichen Elektrophilen<sup>4</sup> reagieren.

Durch die Beobachtung, dass keine Polymerisation nach dem Collins-Mechanismus stattgefunden hat, ist es möglich, dass stattdessen eine anionische Polymerisation oder eine Gruppentransfer-Polymerisation stattgefunden hat. Es ist dennoch überraschend, dass die Ausbeute bzw. die Aktivität bei der Polymerisation von MMA bzw. MAN in DMF so gering ist, da es für beide Monomere in der Literatur Beispiele für anionische /39, 52/ oder Gruppentransfer-Polymerisationen /11, 12/ gibt.

Nun kann es in polaren Lösemitteln, im Gegensatz zu unpolaren Lösemitteln, eher zu einer Trennung der Ladungen kommen (siehe auch Abb. 3.48), so dass „freie“ Polymer-Anionen vorliegen. Schaut man sich nun die drei Monomere an, so ist AN das härteste und MMA das weichste. Vielleicht kann dadurch das „weiche“ MMA nur noch schlecht mit den im Vergleich dazu „harten“ MMA-R-

---

<sup>4</sup> Eine Erklärung liefert die MO-Theorie, welche vereinfacht in folgen Sätzen ausgedrückt werden kann /51/: 1. Harte Nucleophile besitzen ein energiearmes HOMO und normalerweise eine negative Ladung. 2. Weiche Nucleophile besitzen ein energiereiches HOMO und tragen nicht notwendigerweise eine Ladung. 3. Harte Elektrophile besitzen ein energiereiches LUMO und normalerweise eine Ladung. 4. Weiche Elektrophile besitzen ein energiearmes LUMO und nicht notwendigerweise eine Ladung. 5. Eine Hart-Hart-Reaktion ist schnell, weil die Coulombsche Anziehung groß ist. 6. Eine Weich-Weich-Reaktion ist schnell, weil die Wechselwirkung zwischen HOMO des Nucleophils und LUMO des Elektrophils groß ist.



Anionen ( $[\text{OCOMe}=\text{CMeR}^-]$ ) reagieren. MAN, im Vergleich zu MMA weniger „weich“, kann eventuell mit den entsprechenden „harten“ MAN-R-Anionen ( $[\text{CNCMeCH}_2\text{R}^-]$ ) besser reagieren. Aber dennoch nicht so gut, wie das „härteste“ der drei Monomere, AN.

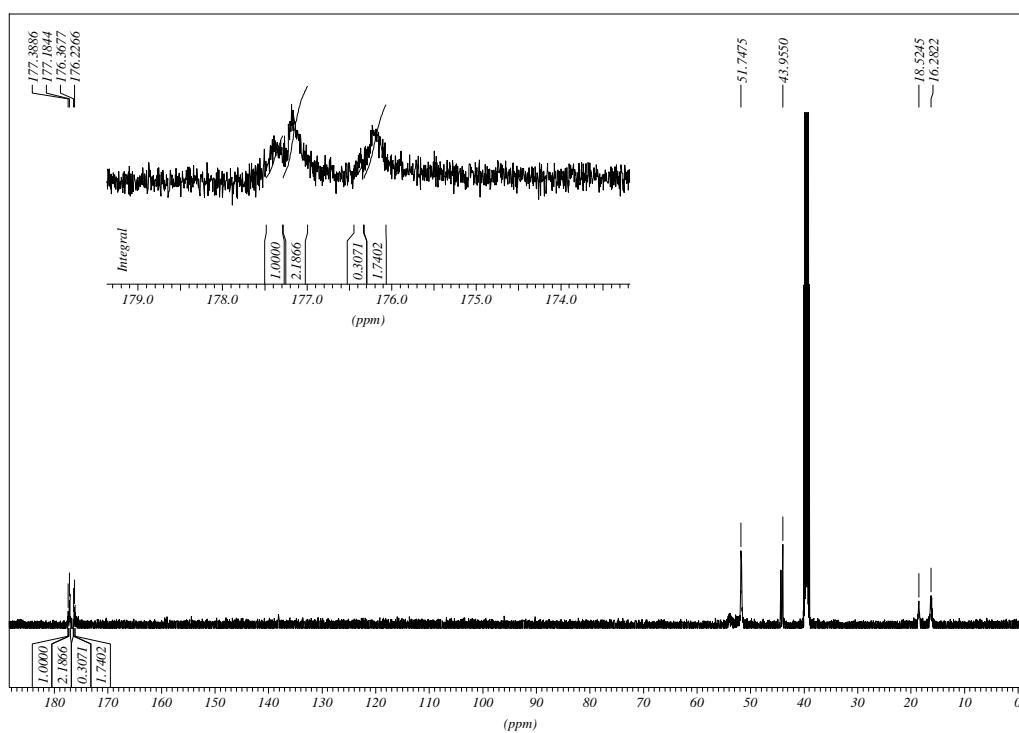
Von den erhaltenen Polymeren wurden mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie die Triadenverteilungen ermittelt. Im Falle des PMMA konnten aus den Signalintensitäten der Absorption des Carbonylkohlenstoffatoms die Triaden ermittelt werden (mr: 177.39 + 177.18 ppm, rr: 176.37 + 176.23 ppm). Die Zuordnung erfolgt in Analogie zu Soga /19/, durch die Wahl eines anderen Lösemittels sind die Signale allerdings um 1 ppm Hochfeld verschoben. Bei PMAN wurden die Taktizitäten anhand der Signale der Methylkohlenstoffatome (mm: 25.9 ppm, mr: 25.08 – 25.47 ppm, rr: 24.06 – 24.71 ppm) ermittelt. Hier wurden die Signale analog zu einem Vergleichsspektrum von PMAN /53/ zugeordnet. In Tabelle 3.33 sind die ermittelten Triadenverteilungen aufgeführt. Zusätzlich wurden zum Vergleich zum einen die Verteilung, des unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellten PANs (BiD5), zum anderen ein Vergleichswert für PMMA, welches die mit Hilfe der Bernoulli-Gleichung berechneten Werte mit ( $P = 0,81$ ) darstellt /19/.

Es zeigt sich, dass wie bei PAN ataktisches PMAN hergestellt wurde. Das isolierte PMMA wies dagegen einen leicht erhöhten syndiotaktischen Anteil auf, allerdings unterscheidet es sich von den mit der Bernoulli-Gleichung berechneten Werten. Es ist demnach kein kettendendkontrollierter Mechanismus vorhanden. Da bei dem bimetalischen Mechanismus nach Collins ein solcher Mechanismus mittels der Bernoulli-Statistik nachgewiesen werden konnte, ist dies wiederum ein Hinweis darauf, dass die Polymerisation von MMA mit Zirkonocen-Katalysatoren in DMF nach einem anderen Mechanismus verläuft. Weiterhin unterscheidet sich die Triadenverteilung nicht von solchen Polymeren, die mit anionischen Initiatoren erzeugt wurden.

Tab. 3.34: Triadenverteilung der isolierten Polymere: MMA15 und MAN15. <sup>a</sup>

Triade	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %	Anteil / %
	MMA15	MAN15	BiD5	PMMA <sup>b</sup> /19/
mm	0	21	30	0
mr	39	50	46	30
rr	61	28	24	70

<sup>a</sup> allgemeine Reaktionsbedingungen:  $C_{\text{Zirk}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{Monomer}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ; <sup>b</sup> die mit Hilfe der Bernoulli-Gleichung berechneten Werte wurden von Soga et al. übernommen ( $P = 0,81$ ).

Abb. 3.50: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums des gebildeten PMMA (MMA15).

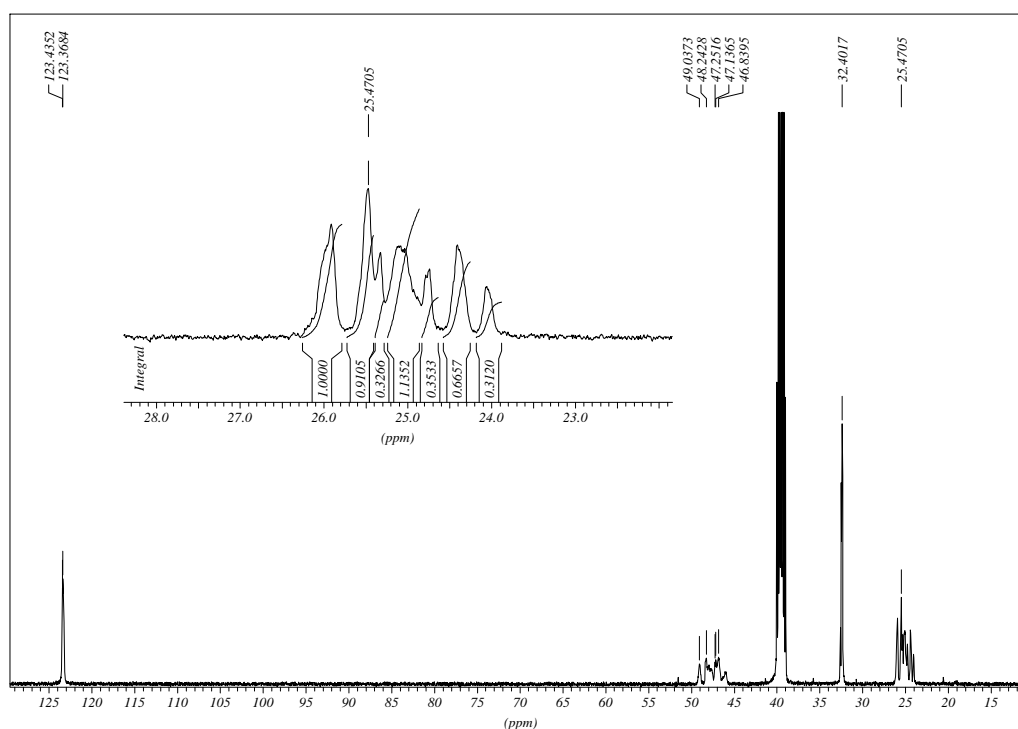


Abb. 3.51:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des gebildeten PMANs (MAN15).

Eine Polymerisation von MMA und MAN mit einem Katalysator-System bestehend aus Zirkonocen-Komplexen (z.B. **3**) und Zirkonocenkationen (z.B. **10**) und damit in äquivalenter Weise zu den Collins-Systemen /17/ konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen in DMF nicht nachgewiesen werden. Die Darstellung von PMMA bzw. PMAN gelingt nur mit dem bei der Polymerisation von AN aktivstem Initiator, **5**, ohne weiteren Zusatz. Eine Erklärung mit Hilfe eines anionischen Mechanismus erscheint möglich.

## 4 Ergebnisdiskussion

Ausgehend von Untersuchungen zur Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit Zirkonocen-Katalysatoren sollte untersucht werden, ob diese Ergebnisse auf Acrylnitril (AN) übertragbar sind, d.h. ob und wie eine solche Polymerisation mit diesen Verbindungen möglich ist. Dazu sollten auch Versuche unter identischen Reaktionsbedingungen, d.h. gleiches Lösemittel (Toluol) bzw. gleiche Wahl und Konzentration an Coinitiators, übernommen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass in Toluol mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**3**) unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Polymerisation erreicht werden kann. Dabei spielte es keine Rolle, ob die Versuche allein mit **3** oder in Anwesenheit des Coinitiators **1** ( $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) durchgeführt wurden. Struktur-Berechnungen für das dem AN verwandte Monomer, Methacrylnitril (MAN), die mit Gaussian 98 (rhf / 3-21G) /37/ durchgeführt wurden, zeigten, dass die Startreaktion, d.h. die Übertragung einer Methylgruppe vom Zirkonocen zum Monomer unter Ausbildung einer polymerisationsaktiven Struktur (Ketimin-Struktur) durch sterische Effekte gehemmt sein könnte (siehe auch Abb. 3.1, S. 13). Im weiteren Verlauf wurde versucht, ein Zirkonocen mit der polymerisationsaktiven Ketimin-Struktur zu synthetisieren, um die gehemmte Startreaktion zu umgehen. Es zeigte sich jedoch, dass die Synthese nicht trivial ist. Eine Testpolymerisation mit dem Rohprodukt (**17**) führte nicht zu einer Polymerisation. Parallel dazu wurde ein Zirkonocen mit einer anderen, von MMA abgeleiteten, polymerisationsaktiven Struktur zur Polymerisation von AN verwendet: **5** ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ ). Mit diesem konnte in Anwesenheit von **1** bzw. von dem Zirkonocenkation **11** ( $[\text{Cp}_2\text{ZrOCOMe}=\text{CMe}]^+$ ) in Toluol eine „Polymerisation“ von AN nachgewiesen werden. Genaugenommen gelang nur die Isolierung von oligomerisiertem AN (2 - 10 Monomereinheiten). Eine Fällungspolymerisation, bei der aktive Zentren mitgefällt wurden, konnte als Ursache der niedrigen Polymerisationsgrade

ausgeschlossen werden, da die Initiatoreffizienz ( $f$ )<sup>5</sup> bei allen Versuchen Werte über 1 aufwies, so dass die aktiven Zentren in der Lösung geblieben sein müssen.

Durch einen Wechsel des Lösemittels Toluol gegen Dimethylformamid (DMF) ergab sich dann ein anderes Bild. Mit den genannten Zirkonocenen, **3** und **5**, konnte nunmehr sogar ohne Coinitiator eine Polymerisation initiiert und Poly(acrylnitril) (PAN) isoliert werden. Durch Versuche, die in gemischten Lösemitteln durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass DMF nicht als Reaktionspartner an der Initiierung beteiligt ist, sondern dass die Steigerung hinsichtlich der Polymerisierbarkeit von AN mit der Polarität der Lösemittel (Toluol = unpolar, DMF = polar) zusammenhängt.

Neben den bereits aufgeführten Zirkonocen-Komplexen wurden 3 weitere als Initiatoren in der Polymerisation von AN in DMF eingesetzt: zwei Zirkonocenmonochloride,  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  (**7**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrCl(OCOMe=CMe}_2\text{)}$  (**8**), sowie  $\text{MeC(Cp)}_2\text{ZrCl(OCOMe=CMe}_2\text{)}$  (**9**), ein Cp-Cp-isopropyl-verbrücktes Zirkonocen. Des Weiteren wurde in einigen Versuchen Tributylammonium-tetraphenylborat ( $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  (**6**) als Coinitiator eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass alle verwendeten Zirkonocen-Komplexe eine Polymerisation sowohl mit als auch ohne Coinitiator einleiten konnten. Dabei stellte sich heraus, dass die Ausbeute an PAN bei den Versuchen mit Coinitiator und damit in Anwesenheit von Zirkonocen-kationen stets geringer war als bei den Versuchen ohne Zusatz. In Abbildung 4.1 sind die Ausbeuten aufgeführt, die unter gleichen Reaktionsbedingungen mit den verschiedenen Systemen erhalten wurden. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 25°C, einer Reaktionszeit von 60 Minuten und einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L durchgeführt. Die Brutto-Zirkonocenkonzentration betrug stets 20 mmol/L, bei Versuchen mit Coinitiator wurde dieser mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt. Die Versuche bei denen ein Coinitiator verwendet wurde, sind mit „T“ (z.B. BiDT)

---

<sup>5</sup> $f = n_{\text{PAN}} / n_{\text{Zirk}}$ , mit  $n_{\text{PAN}} = m_{\text{PAN}} / (M_{\text{PAN}} - M_{\text{R}})$

oder „Am“ (z.B. BiAm) am Ende gekennzeichnet, wobei „T“ für Tritylborat (**1**) und „Am“ für Ammoniumborat ([HNBu<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>] (**6**)) steht.

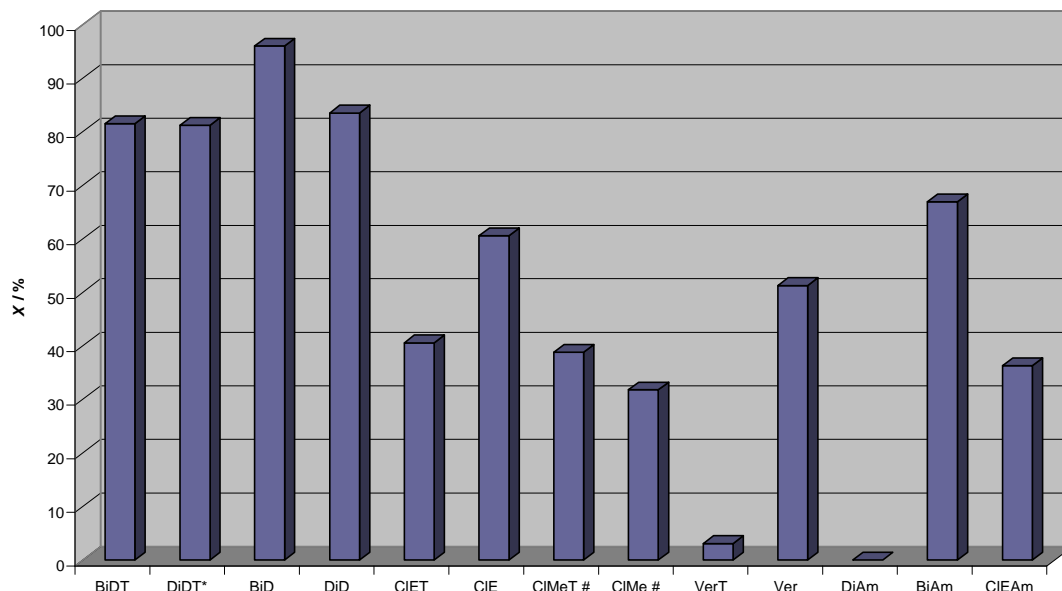


Abb. 4.1: Vergleich der Ausbeuten der unter identischen Bedingungen mit den verschiedenen Initiatorsystemen hergestellten Polymere ( $t_p = 60$  min ( $t_{DiDT^*} = 120$  min),  $T_p = 25^\circ\text{C}$  ( $T_{CIME(T)\#} = 60^\circ\text{C}$ ),  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $C_{Zirk,brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{Borat} = 1$  mmol/L (bei den mit „T“ oder „Am“ am Ende gekennzeichneten Versuchen)).

Als bester Initiator, bezogen auf den Umsatz, stellte sich Verbindung **5**, ohne Zusatz eines Coinitiators heraus. In Anwesenheit eines Coinitiators nimmt, wie beschrieben, die Ausbeute ab. In Abbildung 4.2 sind Umsatz-Zeit-Korrelationen von Polymerisationsversuchen mit und ohne Tritylborat dargestellt. Als Initiatoren wurden die Zirkonocene **3**, **5** und **8** eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug stets  $25^\circ\text{C}$ , die Monomerkonzentration 1.5 mol/L und die Brutto-Zirkonocenkonzentration 20 mmol/L. Bei den Versuchen mit Tritylborat wurde dieses mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt. In Abbildung 4.3 sind sie durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Polymerisationen wurden nach einer vorher festgelegten Zeit abgebrochen und die Ausbeute an Polymer bestimmt. Bei der Polymerisation von AN mit **3** und **1** bzw. mit **3** und **10** ist das Vorliegen einer Inhibierungsreaktion deutlich an einer

Inkubationsperiode, welche mehr als 60 Minuten anhält (Abb. 4.2; DiDT). Als Erklärung wurden Inhibierungs- bzw. Abbruchreaktionen vorgeschlagen, an denen die jeweiligen Zirkonocenationen beteiligt sind (Abb. 4.3). Bei den anderen mitabgebildeten Systemen ist eine solche Inhibierung nicht eindeutig zu erkennen. Bei CIET, der Polymerisation von AN mit **8** und **1** bzw. **12**, kann zwar nach 7.5 Minuten noch keine Polymerisation von AN nachgewiesen werden, aber das gleiche gilt auch für die Polymerisation mit **8** (CIE) allein. Eine Erklärung zumindest für den letzten Fall (CIE) ist eine langsame Startreaktion, für die es auch noch einen Hinweis auf Grund einer Zeitabhängigkeit der Initiatoreffizienz gibt (Tab. 4.1). So sind nach 15 Minuten nur 17 % der Initiatorteilchen aktiv. Die Polymerisation von AN in DMF mit **3** ohne Coinitiator sowie mit **5** als (Haupt-) Initiator verläuft dagegen sehr schnell und mit hohen Umsatz. Aber auch bei der Polymerisation von AN mit **5** als (Haupt-)Initiator wurde eine überproportional große Absenkung des Umsatzes mit steigender Konzentration an Zirkonocenationen beobachtet, welche nicht durch eine niedrigere Nettokonzentration der neutralen Zirkonocene erklärt werden kann<sup>6</sup>. In Tabelle 4.2 ist dies für die Polymerisation von AN mit dem Initiatorsystem bestehend aus **5** und **1** bzw. **11** aufgeführt. Die Verringerung der Ausbeute ist größer, als für eine Polymerisation bei einer Konzentration von  $C_{Zr'} = C_{Zr} - C_{Borat}$  zu erwarten wäre, wie man gut aus Abbildung 4.4, in dem die Abhängigkeit von Umsatz bzw. Ausbeute von der Konzentration an Zirkonocen dargestellt ist, ablesen kann. Zum Beispiel wäre bei einer Zirkonocenkonzentration von 19 mmol/L ( $C_{Zr'} = C_{Zr} - C_{Borat} = (20 - 1) \text{ mmol/L} = 19 \text{ mmol/L}$ ) eine Ausbeute > 90% zu erwarten, beobachtet wurde jedoch eine Ausbeute von 81.5 %.

---

<sup>6</sup>Bei den Versuchen BiD5, BiDT5 und BiDT16 wurde jedes Mal die gleiche Gesamtkonzentration (= Brutto-Konzentration) an **5** eingesetzt. Durch das Erzeugen der Zirkonocenationen in situ durch Umsetzung von **5** mit einem Unterschuss an **1** reagiert ein Teil und die Konzentration an **5** wird verringert (= Netto-Konzentration).

Tab. 4.1: Abhängigkeit des Umsatzes von der Konzentration an Zirkonocen-kationen bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen.<sup>a</sup>

Versuch	$t / \text{min}$	$X / \%$	$M_n / \text{gmol}^{-1}$	$M_w/M_n$	$f / \%$
CIE8	15	31.7	7500	2.6	17
CIE7	30	43.2	7200	3.6	24
CIE5	60	60.6	6000	3.9	41
CIE6	120	68.3	5000	5.5	56

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Lösemittel = DMF,  $C_g = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ .

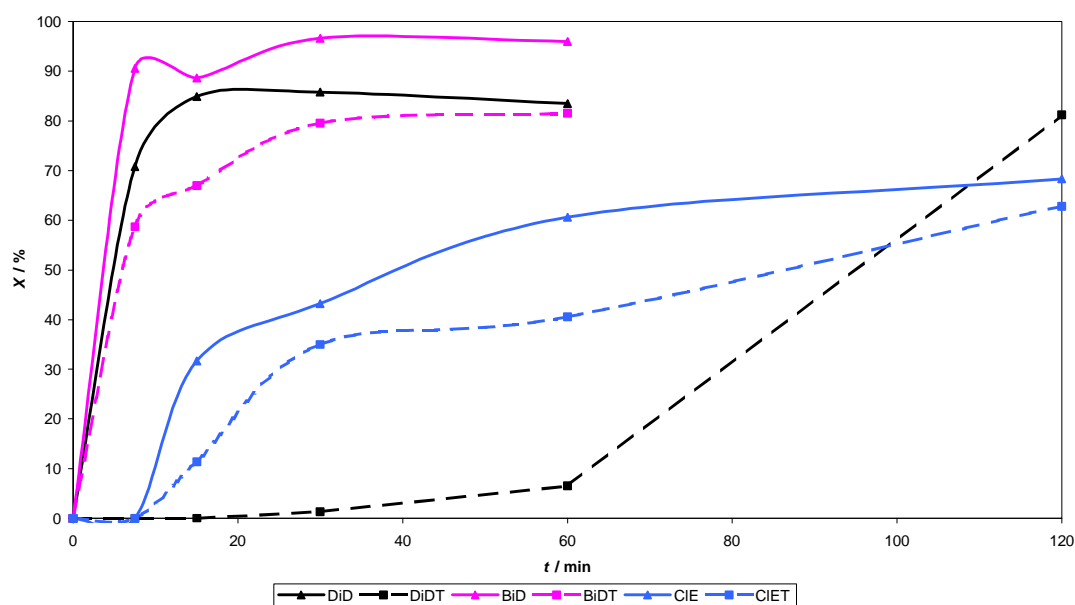


Abb. 4.2: Umsatz-Zeit-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit verschiedenen Initiatorsystemen ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk,brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{Zr} = C_2 = 1 \text{ mmol/L}$  (gestrichelte Linien)).



Tab. 4.2: Abhängigkeit des Umsatzes von der Konzentration an Zirkonocenkationen bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen.<sup>a</sup>

Versuch	$C_{5,Brutto}$ / mmolL <sup>-1</sup>	$C_{Zr+}$ / mmolL <sup>-1</sup>	$C_{5,netto}$ / mmolL <sup>-1</sup>	$X_{ist}$ / %	$X_{soll}^b$ / %
BiD5	20	0	20	96	96
BiDT5	20	1	19	81.5	> 90
BiDT16	20	2	18	48.5	> 90

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{5,Brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $t_p = 60$  min,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{Zr+} = C_I$ , die Zirkonocenkationen wurden in situ durch Umsetzung von **5** mit **1** dargestellt; <sup>b</sup>  $X_{soll}$  ist aus der „BiD-Kurve“ in Abb. 4.4 abgelesene Wertebereich.

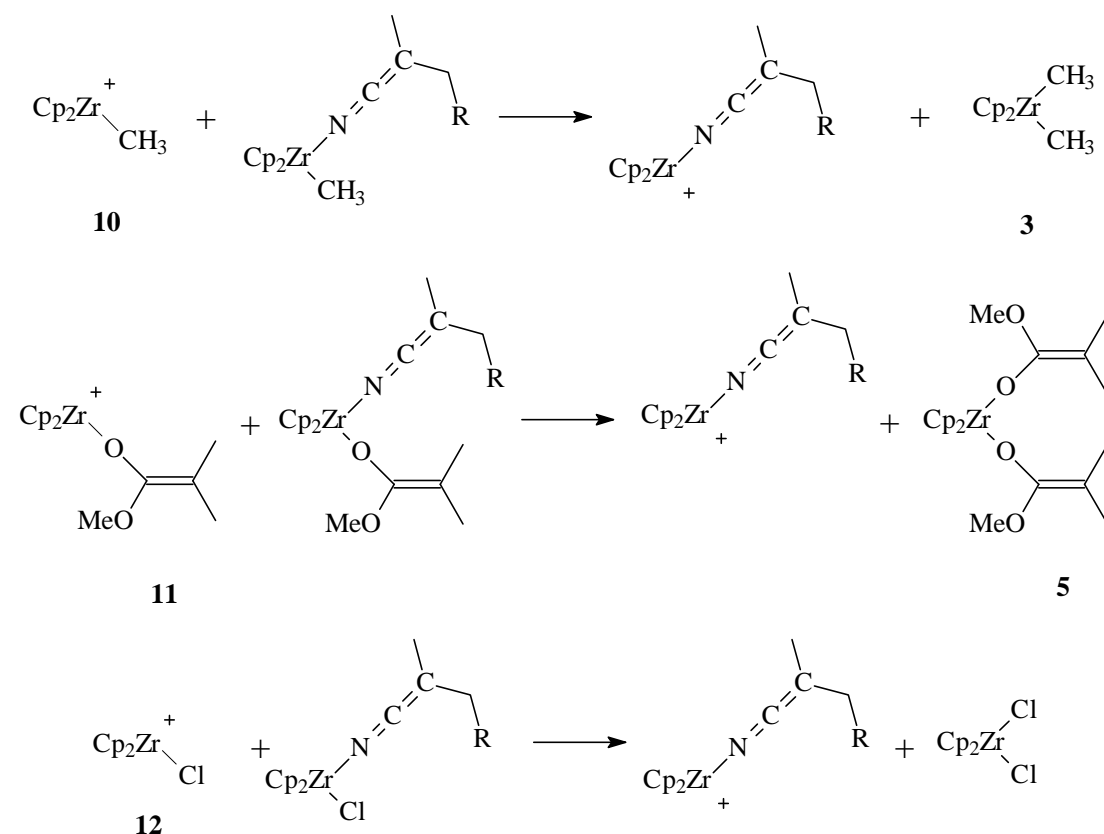


Abb. 4.3: Denkbare Inhibierungs- bzw. Abbruchreaktion der Zirkonocenkationen **10**, **11** und **12** mit einem aktiven Zentrum, welches als Ketimin dargestellt ist.

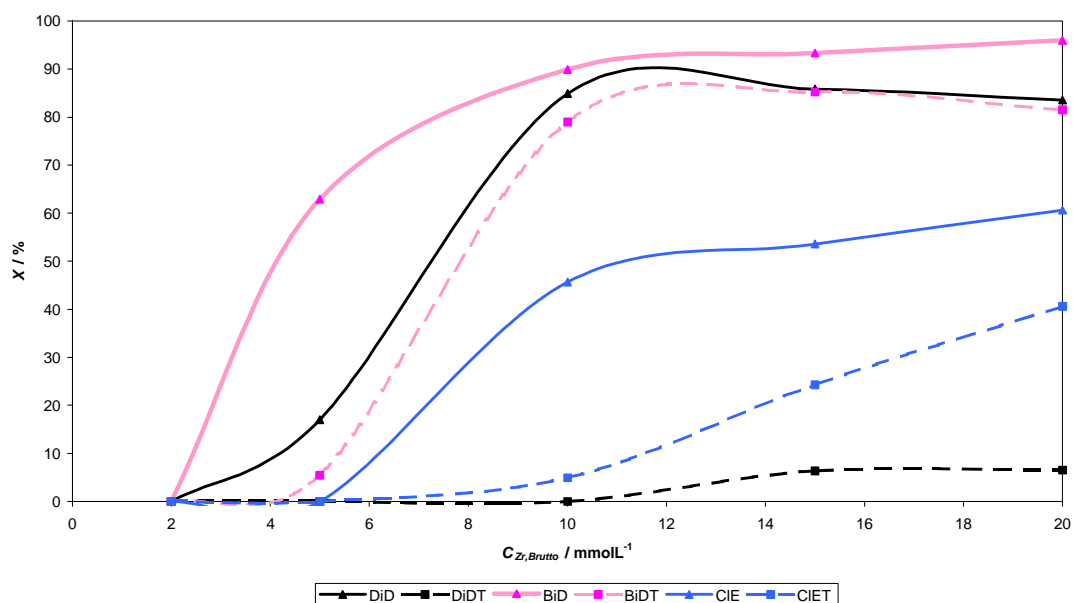


Abb. 4.4: Abhängigkeit des Umsatzes von der Brutto-Konzentration von Zirkonocen ( $t_p = 60$  min,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5$  mol/L  $C_{Zr} = C_I = 1$  mmol/L (gestrichelte Linie)).

In Abbildung 4.4 ist auch erkennbar, dass es eine Mindestkonzentration an Zirkonocen gibt, die überschritten werden muss, um eine Polymerisation zu erreichen. So nimmt unter einer Konzentration von 10 mmol/L die Reaktivität in fast allen Fällen drastisch ab. Dieses Vorliegen einer „Schwellkonzentration“ ist allgemein aus der anionischen Polymerisation von AN bekannt.

Bei der vergleichenden Betrachtung der mittleren Molmasse (Abb. 4.5) und der Initiatoreffizienz (Abb. 4.6) werden weitere Unterschiede zwischen den verschiedenen Initiatoren und Initiatorsystemen sichtbar. So zeigt sich, dass bei einer Polymerisationstemperatur von  $25^\circ\text{C}$ , einer Reaktionszeit von 60 Minuten und einer Monomerkonzentration von 1.5 mol/L das mit **3** allein in DMF (DiD) hergestellte PAN die höchste mittlere Molmasse hat. Gleichzeitig ist allerdings gerade mit diesem Initiator die Effizienz, mit Ausnahme von DiAm bzw. VerT, am niedrigsten. Trotz ähnlicher Umsatz-Zeit-Kurven sind also große Unterschiede während der Polymerisation vorhanden und es zeigt sich, dass **3**

eigentlich am wenigsten aktiv ist. In dem Zusammenhang ist auch u.a. die im Gegensatz zu den beiden anderen Initiatorsystemen (**5** mit **1** bzw. **8** mit **1**) bei der Polymerisation von AN mit **3** und **1** bzw. **10** auftretende Inkubationsperiode zu erklären. Da die Startreaktion mit **3** im Vergleich zu den anderen Initiatoren gehemmt zu sein scheint, wirkt sich eine Abbruchreaktion bei den wenigen gebildeten aktiven Teilchen stärker bzw. sogar inhibierend aus, als bei einer schnelleren Startreaktion. Potentielle Startreaktionen sind in Abbildung 4.7 zusammengefasst.

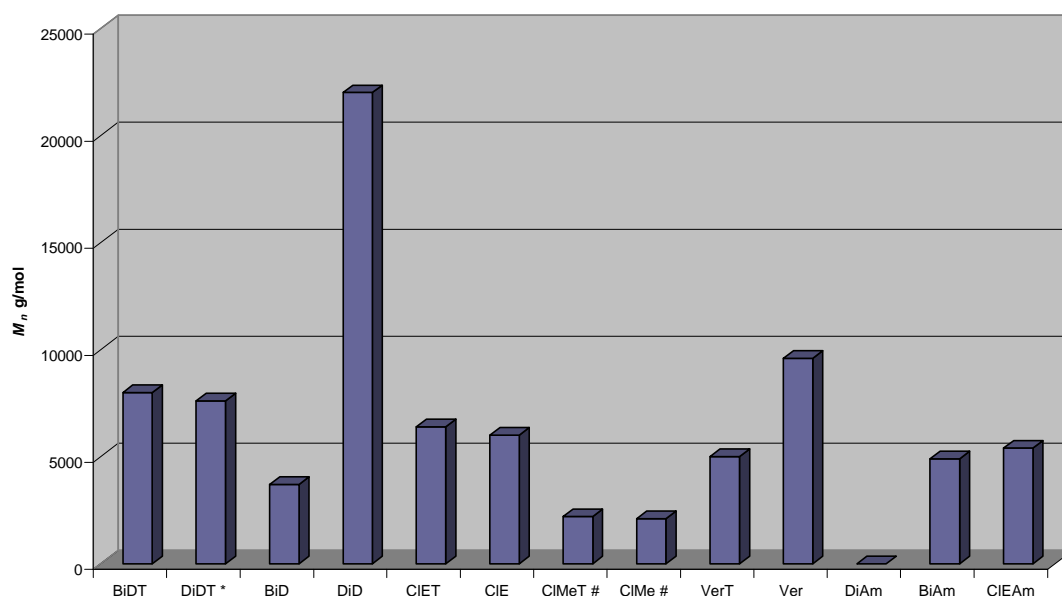


Abb. 4.5: Vergleich der mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der unter identischen Bedingungen mit den verschiedenen Initiatorsystemen hergestellten Polymere ( $t_p = 60$  min ( $t_{DiDT^*} = 120$  min),  $T_p = 25^\circ\text{C}$  ( $T_{ClMe(T)\#} = 60^\circ\text{C}$ ),  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $C_{Zirk,brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{Borat} = 1$  mmol/L (bei den mit „T“ oder „Am“ am Ende gekennzeichneten Versuchen)).

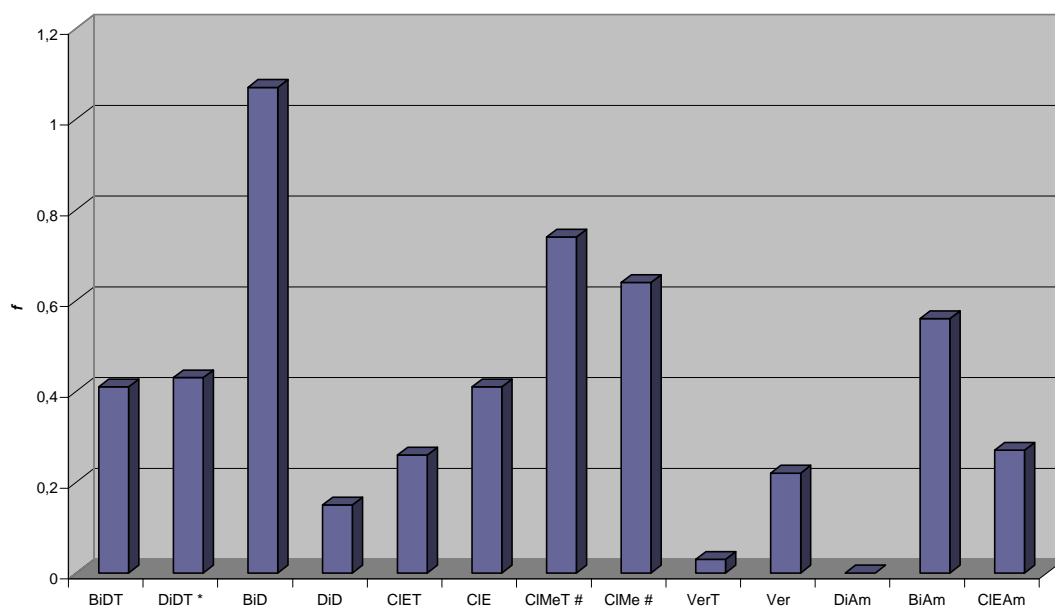


Abb. 4.6: Vergleich der Initiatoreffizienz ( $f$ ) der unter identischen Bedingungen mit den verschiedenen Initiatorsystemen hergestellten Polymere ( $t_p = 60$  min ( $t_{DiDT^*} = 120$  min),  $T_p = 25^\circ\text{C}$  ( $T_{CIME(T)\#} = 60^\circ\text{C}$ ),  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $C_{Zirk, brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{Borat} = 1$  mmol/L (bei den mit „T“ oder „Am“ am Ende gekennzeichneten Versuchen)).

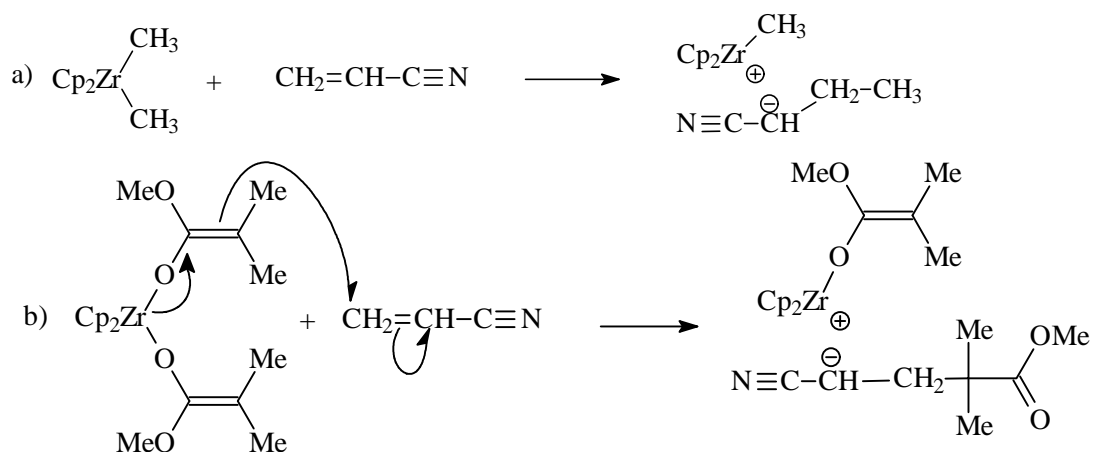


Abb. 4.7: Initiierungsreaktionen bei der Polymerisation von AN a) mit **3** Übertragung eines Methylanions auf AN unter Ausbildung eines Carbanions bzw. b) mit **5** durch intermolekulare Michael-Addition einer Enolatgruppe ( $\text{OCOMe}=\text{CMe}_2$ ).

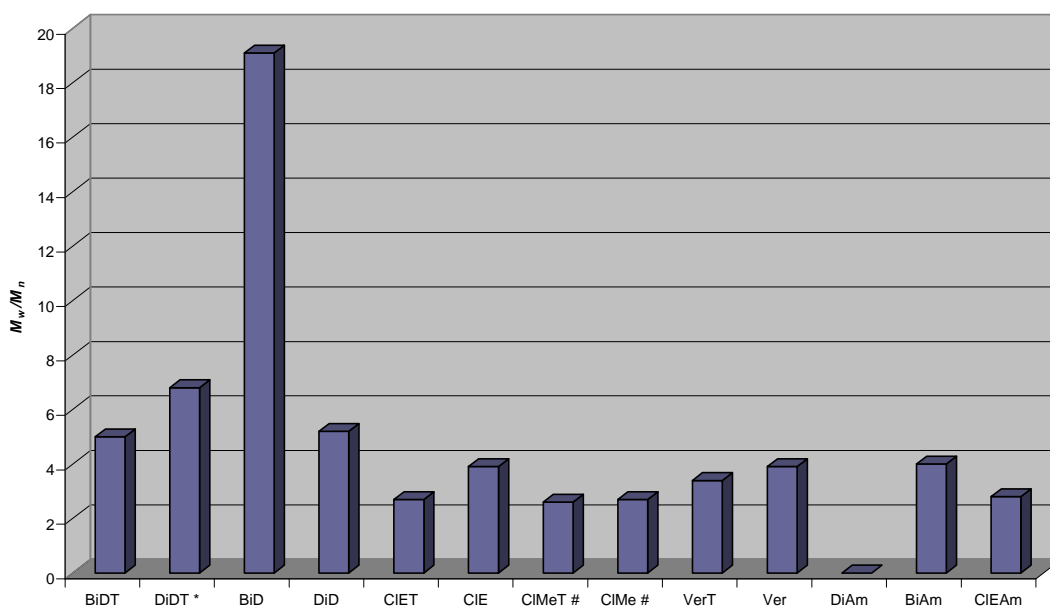


Abb. 4.8: Vergleich der Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) der unter identischen Bedingungen mit den verschiedenen Initiatorsystemen hergestellten Polymere ( $t_p = 60$  min ( $t_{DiDT^*} = 120$  min),  $T_p = 25^\circ\text{C}$  ( $T_{CIME(T)\#} = 60^\circ\text{C}$ ),  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $C_{Zirk,brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{Borat} = 1$  mmol/L (bei den mit „T“ oder „Am“ am Ende gekennzeichneten Versuchen)).

In Abbildung 4.8 sind die Dispersionsindices ( $M_w/M_n$ ) aufgeführt, die unter gleichen Reaktionsbedingungen mit den verschiedenen Systemen (s.o.) erhalten wurden. Es zeigt sich, dass die Dispersionsindices die gleiche Tendenz haben wie die Ausbeuten. Der Initiator, bei welchem die Ausbeute an PAN am höchsten war (BiD), produzierte die breiteste Verteilung der Molmassen und damit den größten Wert für den Dispersionsindex. Mit abnehmender Ausbeute im beobachteten Zeitintervall, d.h. mit niedriger Reaktionsgeschwindigkeit<sup>7</sup> finden auch weniger Abbruchreaktionen statt. Die weiter oben vorgenommene Optimierung eines Initiatorsystems für die Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Katalysatoren wird, auf Grund des Zusammenhangs: hohe Ausbeute gleich breite Molmassen-Verteilung, hinfällig. Ein „guter“ Initiator sollte nämlich

<sup>7</sup> Reaktionsgeschwindigkeit  $r_p = dX / dt$ .

Polymere mit einer hohen Molmasse und gleichzeitig niedrigem Dispersionsindex erzeugen.

Aus den bislang aufgeführten Abbildungen können neben den Unterschieden auch einige Gemeinsamkeiten abgeleitet werden. Bei keiner Polymerisation handelt es sich um eine „lebende“ Polymerisation, was gleichzeitig bedeutet, dass die Polymerketten Abbruchreaktionen unterliegen. Das ist zum einen aus Abbildung 4.2 ersichtlich, da bei keiner Polymerisation ein 100%iger Umsatz erreicht wird und die Polymerisationen jeweils bis zu einem Grenzwert verlaufen. Aber auch aus Abbildung 4.8 kann auf das Vorliegen von Nebenreaktionen geschlossen werden, da die Molmassenverteilungen z.T. sehr breit sind (z.B.  $M_w/M_{nBiD5} = 19.1$ ). Zum Vergleich: Bei einer „lebenden“ Polymerisation sind keine Neben- oder Abbruchreaktionen vorhanden und im idealen Fall ist auch die Startreaktion so schnell, dass alle Polymerketten zum gleichen Zeitpunkt gestartet werden. Der Dispersionsindex ( $M_w/M_n$ ) beträgt bei einer solchen Polymerisation 1.

Breite Molmassenverteilungen weisen also immer auf das Vorliegen von Neben- und/oder Abbruchreaktionen hin. Die Übertragungsreaktion ist in Abbildung 3.9 (S. 23) bereits dargestellt. Aber auch eine langsame Startreaktion, wie sie in vielen Systemen vorhanden ist, kann eine Ursache für eine breite Molmassenverteilung sein, da bei später gebildeten aktiven Teilchen nur noch eine geringe Konzentration an Monomerteilchen vorliegt, wodurch die dann gebildeten Polymerketten kürzer werden. Das beeinflusst definitionsgemäß die mittlere Molmasse  $M_n^8$ , die niedriger, und entsprechend auch die Molmassenverteilung, die breiter wird. In Abbildung 4.9 ist die Abhängigkeit des Dispersionsindex von der Zeit sowie in Abbildung 4.10 die entsprechende Abhängigkeit der mittleren Molmasse für verschiedene untersuchte Initiatoren und Initiatorsysteme dargestellt. Es zeigte sich, dass die Molmassenverteilungen

---

<sup>8</sup>  $M_n = \sum N_i \cdot M_i / \sum N_i$ .

bzw. die Werte dieser (Dispersionsindices) sowie die mittlere Molmasse den erwarteten Verlauf zeigen: vor allem bei der Polymerisation mit **8** als (Haupt-) Initiator werden die Dispersionsindices mit fortschreitender Zeit größer, die mittleren Molmassen dagegen niedriger. Insgesamt wird es während der Polymerisationen zu einer Überlagerung der Startreaktion und der Übertragungsreaktionen kommen, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Hilfsmitteln nicht aufzuschlüsseln ist.

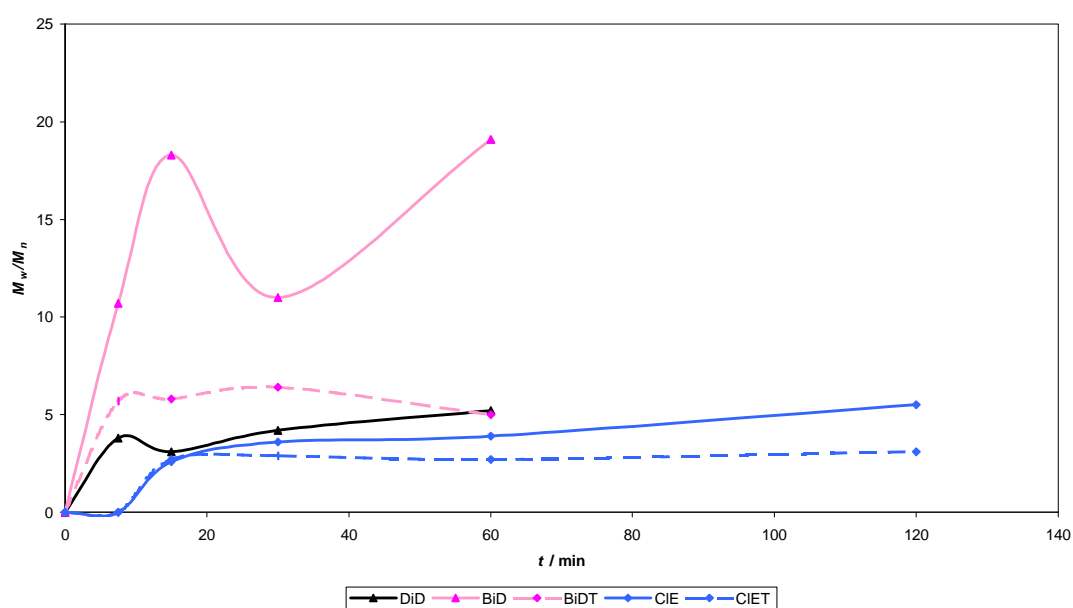


Abb. 4.9: Abhängigkeit des Dispersionsindex der von der Zeit ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Zirk, brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{Zr} = C_I = 1 \text{ mmol/L}$  (gestrichelte Linien)).

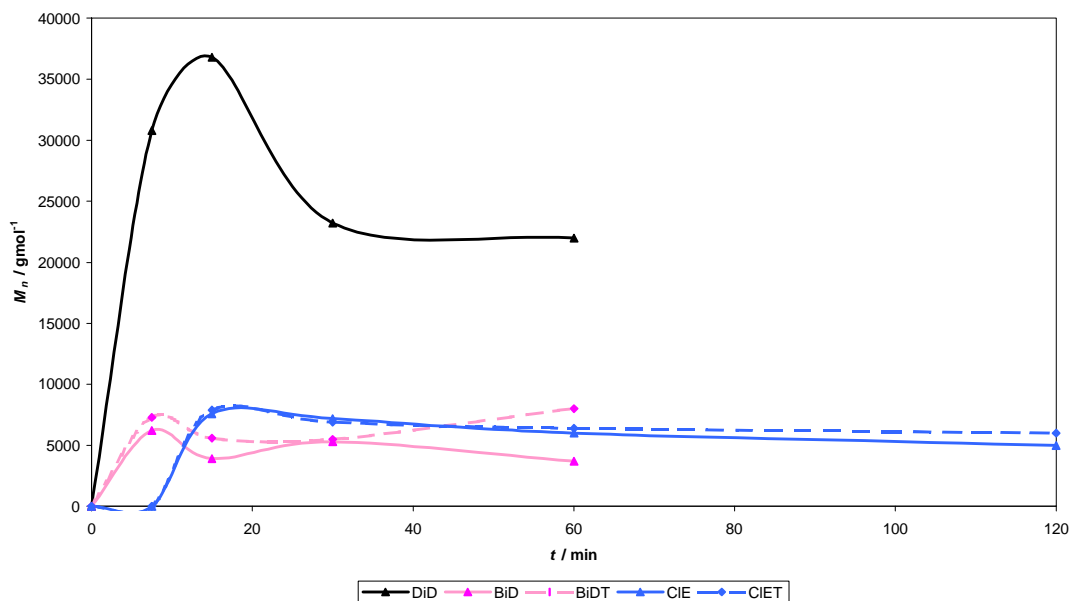


Abb. 4.10: Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der Zeit ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{Zirk,brutto}} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{\text{Zr}} = C_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L}$  (gestrichelte Linien)).

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Polymerisation von AN mit Zirkonocenen und der Polymerisation von MMA in Toluol kristallisiert sich ein großer Unterschied heraus. Für die MMA-Polymerisation wurde von Collins /17, 18/ ein bimetallischer Mechanismus vorgeschlagen und von Sustmann et al. /53/ durch Rechnungen bestätigt. Alle bislang aufgeführten Beobachtungen und Überlegungen schließen für die Polymerisation von AN aber einen bimetallischen Mechanismus eher aus, da in DMF z.B. auch ohne Coinitiatoren und damit ohne Zirkonocenokationen PAN isoliert werden konnte. Im Gegensatz dazu erscheint ein anionischer Mechanismus denkbar oder auch eine Gruppentransferpolymerisation (GTP). In den Abbildungen 4.11 und 4.12 sind diese beiden Mechanismen für AN dargestellt.



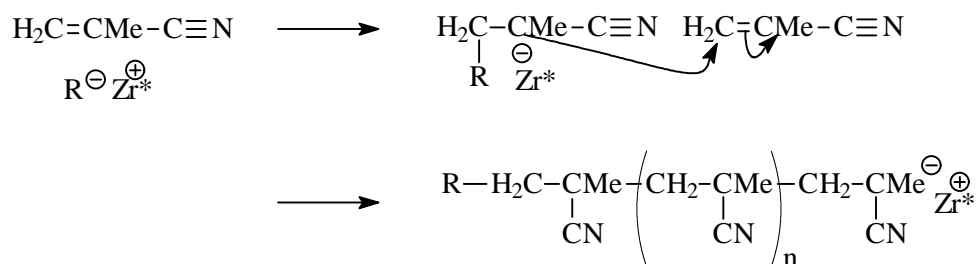


Abb. 4.11: Anionischer Mechanismus der Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Komplexen;  $\text{Zr}^\oplus = \text{Cp}_2\text{ZrR}'$ .

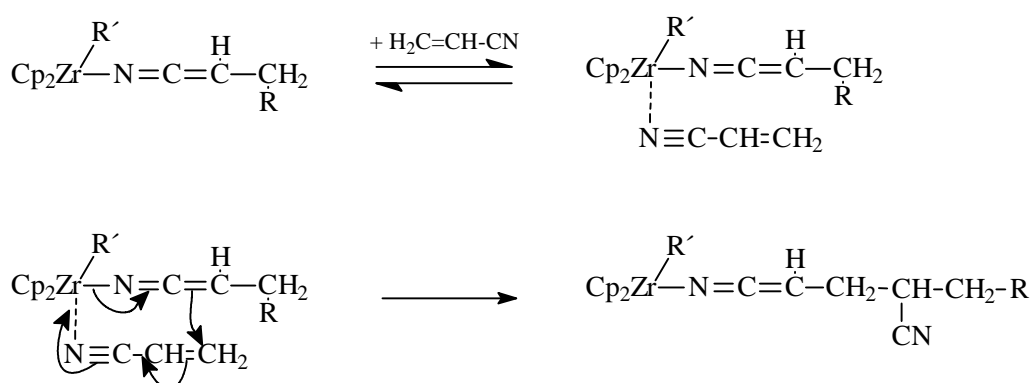


Abb. 4.12: „Gruppentransfer-Polymerisation“ von AN mit Zirkonocen-Katalysatoren mit intramolekularem Wachstumsschritt.

Für diese Mechanismen spricht auch, dass ähnliche Beobachtungen wie bei der anionischen Polymerisation von AN gemacht wurden. So wurde, wie in Literatur /39/ für die Polymerisation von AN mit Lithiumalkoholaten beschrieben, bei den vorgestellten Polymerisationen mit **5** und **1** bzw. **10** in Toluol in erster Linie eine Oligomerisierung beobachtet, in DMF dagegen eine Polymerisation, mit geringen oligomeren Anteilen, die nur in den GPC-Spektren beobachtet werden konnten. Es sind aber noch mehr Übereinstimmungen vorhanden, wie z.B. die für die anionische Polymerisation von AN beschriebene Abbruchreaktion: die Cyclisierung entlang der Polymerkette. Alle isolierten Poly(acrylnitril)e waren hell-gelb, was auf ein konjugiertes  $\delta$ -System schließen lässt und darüber auf die Cyclisierungsreaktion, die eben diese Konjugation ausbildet. Die Cyclisierung kann prinzipiell über zwei verschiedene Mechanismen verlaufen,

die von der Beschaffenheit des Initiators abhängen. Zum einen ist es der Angriff eines Initiatormoleküls auf eine Nitrilgruppe, wobei ein Alkylanion auf das Nitrilkohlenstoffatom übertragen wird. Das dabei gebildete Nitren dann den nächststehende Kohlenstoffatom an und leitet so die Cyclisierung entlang der Polymerkette ein. Bei den Initiatoren **5**, **8** und **9** ist eine zweite Möglichkeit denkbar. So kann die Cyclisierung auch durch eine Übertragung der endständigen Methylgruppe des gesättigten Estergruppe, die sich nach der Initiierung am Ende der Polymerkette befinden sollte, auf die nächststehende Nitrilgruppe übertragen werden und so die Polymerisation einleiten (siehe dazu auch Abb. 3.27, S. 47). Für das Vorliegen der Cyclisierungsreaktion sprechen weiterhin die Absorptionen in den aufgenommen IR-Spektren zwischen 1500 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ , in dem Bereich, in denen die Valenzschwingungen von Doppelbindungen absorbieren, die bei PAN nicht vorhanden sein sollten. Neben der Cyclisierungsreaktion können diese Absorptionen nur noch durch Übertragungsreaktionen erklärt werden, da bei diesen C=C-Doppelbindungen gebildet werden. Ähnlichkeit besteht weiterhin auch bei den Taktizitäten der isolierten Poly(acrylnitril)e. Es ist jeweils keine Stereokontrolle feststellbar und die Polymere sind ataktisch. Auch kann keine Information über eine Kontrolle im Wachstumsschritt erhalten werden, wie z.B. Kettenendkontrolle (siehe auch Kapitel 3.2.4).

Zwischen der Polymerisation von MMA mit Zirkonocenen in Toluol (Collins-System) und der von AN besteht also ein großer Unterschied im Mechanismus. Polymerisationsversuche, bei denen MMA unter den gleichen Bedingungen wie AN in DMF sowohl ohne als auch mit Coinitiator **1** (Collins-System) polymerisiert wurde, zeigten, dass nur mit dem für AN aktivsten Zirkonocen **5** allein in DMF eine Polymerisation von MMA unter den gewählten Bedingungen möglich ist. Dabei betrug die Ausbeute an Poly(methylmethacrylat) (PMMA) nach einer Stunde allerdings auch nur 2.3 %. Bei allen weiteren Versuchen mit **3** oder **5** oder auch in Anwesenheit von **1**, also in Analogie zu den in Toluol aktiven Systemen, konnte innerhalb von 60 Minuten keine Polymerisation beobachtet

werden. In DMF gelingt demnach die Übernahme der Collins-Bedingungen nicht. Diese Beobachtung wird als Hinweis gewertet, dass in DMF tatsächlich Ionenpaare vorliegen, ohne jedoch eine Aussage machen zu können hinsichtlich der Entfernung der einzelnen Ionen zueinander (z.B. Kontaktionenpaar oder solvat-getrenntes Ionenpaar). Im Vergleich zu AN ist MMA im Sinne des HSAB-Prinzips das „weichere“ Monomer (siehe auch Kapitel 3.5) und es ist möglich, dass dieses „weiche“ Monomer mit dem im Vergleich dazu „harten“ MMA-Anion ( $[\text{OCOMe}=\text{CMeR}^-]$ ) nur schwer reagieren kann. Bei dem „härteren“ AN ist dieser Unterschied scheinbar nicht so groß. Zu diesen Beobachtungen passt auch, dass MAN, ein Monomer, welches immer noch im Sinne des HSAB-Prinzips zwischen MMA und AN anzusiedeln ist, zwar auch nur mit **5** allein in DMF polymerisiert werden konnte, die Ausbeuten an Poly(methacrylnitril) (PMAN) aber mit 20.5 % zwischen der von PMMA und PAN liegen ( $X_{\text{PMMA}} = 2.3 \%$ ;  $X_{\text{PAN}} = 96 \%$ ). Eine solche Beobachtung wurde auch von Yamamoto /34/ bei der Vinyl-Polymerisation mit Dialkyl(dipyridyl)eisen(II) in polaren Lösemitteln gemacht.

Die Verringerung der Ausbeute von 60.6 % mit **8** als Initiator unter Standardreaktionsbedingungen ( $T_P = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_P = 60 \text{ min}$ ,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{Zr}} = 20 \text{ mmol/L}$ ) auf 51.7 % mit **9** als Initiator, d.h. durch den Einbau einer Isopropyl-Brücke, ist mit beiden Mechanismen, anionisch und GTP, konform. Bei der GTP ist der Einfluss direkt sichtbar, das Monomer kann sich nicht mehr von allen Seiten an das aktive Zentrum anlagern. Aber auch bei einem anionischen Mechanismus kann die Brücke den Zugang des Monomeren an das aktive Zentrum erschweren, wenn die Ionenpaare nicht vollständig voneinander isoliert vorliegen. Auch dann wird der Zugang der Monomerteilchen an das aktive Zentrum erschwert, da nicht mehr alle Seiten zur Verfügung stehen. Insgesamt wird so bei beiden Mechanismen durch den Einbau einer Isopropyl-Brücke die Reaktionsgeschwindigkeit verringert.

Eine dazu sehr ähnliche Erklärung kann auch für die, im Vergleich zu den analogen Versuchen mit **1** als Coinitiator, geringeren Ausbeuten bei den Versuchen, bei denen **6** eingesetzt wurde, herangezogen werden. Wie beschrieben ist das Tetraphenylborat-Anion ( $[\text{BPh}_4]^-$ ) stärker koordinierend als das Pentafluorphenylborat-Anion ( $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ). Es wird mit allen Zirkonocen-kationen, auch den bei der anionischen Polymerisation nach der Initiierung assoziiert vorliegenden ( $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+[\text{R}'\text{CH}_2\text{CHCN}]^-$ ), in Wechselwirkung treten. Das  $[\text{BPh}_4]^-$  kann so eine Seite blockieren, wodurch die Anlagerung des Monomeren und damit das Kettenwachstum wiederum erschwert wird.

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Ausbeute von der Polymerisationstemperatur, wie sie in Abbildung 4.10 dargestellt ist, fällt auf, dass die Systeme eine starke Abhängigkeit zeigen, die bei 25°C eine geringere Ausbeute als 60 % aufwiesen. Als Initiatoren wurden wiederum die Zirkonocene **3**, **5** und **8** eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug stets 25°C, die Monomerkonzentration 1.5 mol/L und die Polymerisationszeit 60 min. Bei den Versuchen mit Tritylborat wurde dieses mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt. Diese Versuche sind durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Am Beispiel der Versuchsreihe, bei der als Initiator **5** ohne weiteren Zusatz eingesetzt wurde, soll gezeigt werden, dass mit steigender Temperatur sowohl die Ausbeute erhöht wird, als auch die Initiatoreffizienz ( $f$ ) (Tab. 4.3). Diese Temperaturabhängigkeit ist wiederum ein Hinweis auf das Vorliegen einer langsamen Startreaktion, da bei steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Regel zunehmen und so mehr Teilchen gebildet werden können. Bei einer Reaktionstemperatur von 60°C hat die Initiatoreffizienz dann einen Wert über 1, was wiederum ein Hinweis für das Vorliegen von Übertragungsreaktionen ist, da mehr Polymerketten gebildet werden, als theoretisch durch eine vollständige Initiierung möglich wären. Da in allen Versuchen die Dispersionsindices stets  $> 2.5$  sind, d.h. über den gesamten

untersuchten Temperaturbereich ( $T_P = -30$  bis  $60^\circ\text{C}$ ), heißt das, dass jeweils ein Teil des Wertes für die Initiatoreffizienz neben der langsamen Startreaktion auch diesen Reaktionen zuzuschreiben ist. Der Anteil an ursprünglich aktiven Teilchen ist daher nicht ermittelbar.

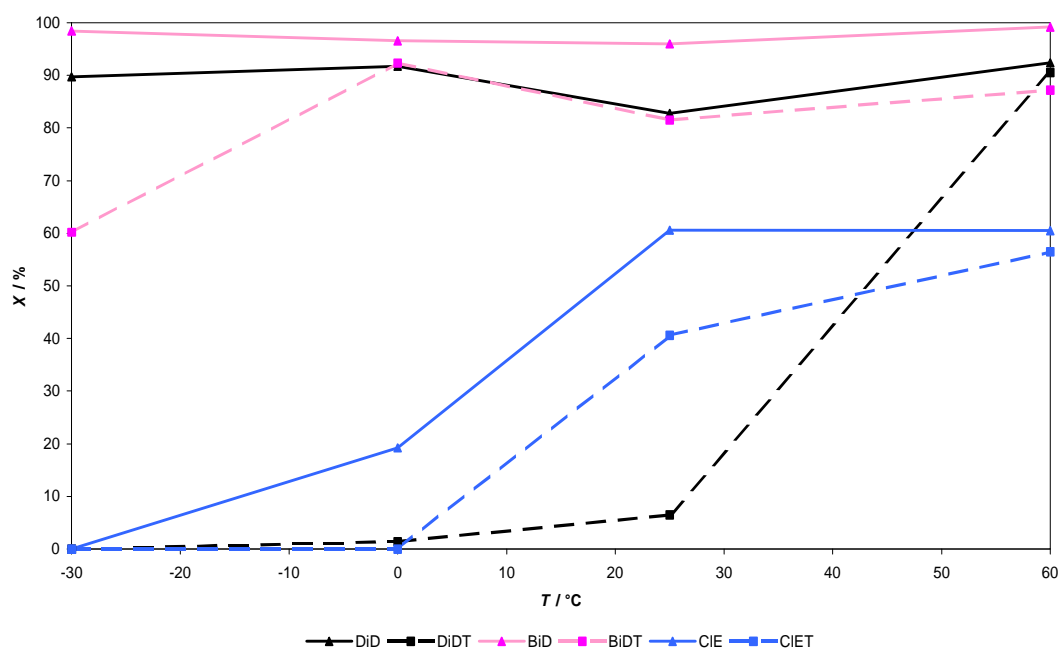


Abb. 4.10: Umsatz-Temperatur-Beziehung bei der Polymerisation von AN mit verschiedenen Initiatorsystemen ( $t_p = 60$  min,  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $C_{Zirk,brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{Zr} = C_2 = 1$  mmol/L (gestrichelte Linien)).

Tab. 4.3: Abhängigkeit der Ausbeute, des Dispersionsindex und der mittleren Molmasse von der Polymerisationstemperatur am Beispiel des Initiators **5**.<sup>a</sup>

Versuch	$T_P / ^\circ\text{C}$	$X / \%$	$M_n$	$M_w/M_n$	$f^b$
CIE12	-30	0	-	-	-
CIE5	0	19.2	15700	3.1	0.05
CIE14	25	60.6	6000	3.9	0.41
CIE16	60	60.5	2100	4.6	1.21

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{5,Brutto} = 20$  mmol/L,  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $t_p = 60$  min,  $C_{Zr+} = C_1 = 1$  mmol/L, die Zirkonocenationen wurden in situ durch Umsetzung von **5** mit **1** dargestellt. <sup>b</sup>  $f = n_{PAN}/n_{Zirk}$ , mit  $n_{PAN} = m_{PAN}/(M_{nPAN} - M_{(OCOMe=CMe_2)})$ .

Eine Betrachtung der Ausbeute an PAN in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration zeigt (Abb. 4.11), dass der Einfluss nur gering ist. Auch die mittlere Molmasse ändert sich nur wenig (Abb. 4.12). Bei den Versuchen, bei denen **3** allein zur Polymerisation verwendet wurde, ist ein Anstieg zu erkennen. Ansonsten ist die Steigerung der mittleren Molmasse nicht so ausgeprägt, wie es sein sollte, d.h. theoretisch sollte bei der doppelten Menge an Monomer Polymer mit der doppelten Molmasse erhalten werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Daraus kann, zum wiederholten Mal, auf das Vorliegen von Abbruch-/Übertragungsreaktionen geschlossen werden. Wie Tabelle 4.4 zeigt, nehmen die Dispersionsindices mit steigender Monomerkonzentration zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Monomer an einer Abbruchreaktion beteiligt ist, und damit gleichzeitig auf das Vorliegen von Übertragungsreaktionen von Monomer zu Polymer.

Tab. 4.4: Abhängigkeit des Dispersionsindex von der Monomerkonzentration für verschiedene Initiatorsysteme unter gleichen Reaktionsbedingungen. <sup>a</sup>

$C_{AN} / \text{molL}^{-1}$	$M_w/M_n$				
	BiDT <sup>b</sup>	BiD	DiD	CIET <sup>b</sup>	CIE
0.75	8.4	9.8	3.9	2.8	2.4
1.5	5.0	19.1	5.2	2.7	3.9
3.0	6.7	19.8	21.9	3.7	4.1

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $C_{Zr,Brutto} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $t_p = 60 \text{ min}$ , <sup>b</sup>  $C_{Zr^{+}} = C_I = 1 \text{ mmol/L}$ , die Zirkonocenationen wurden in situ mit **1** dargestellt.

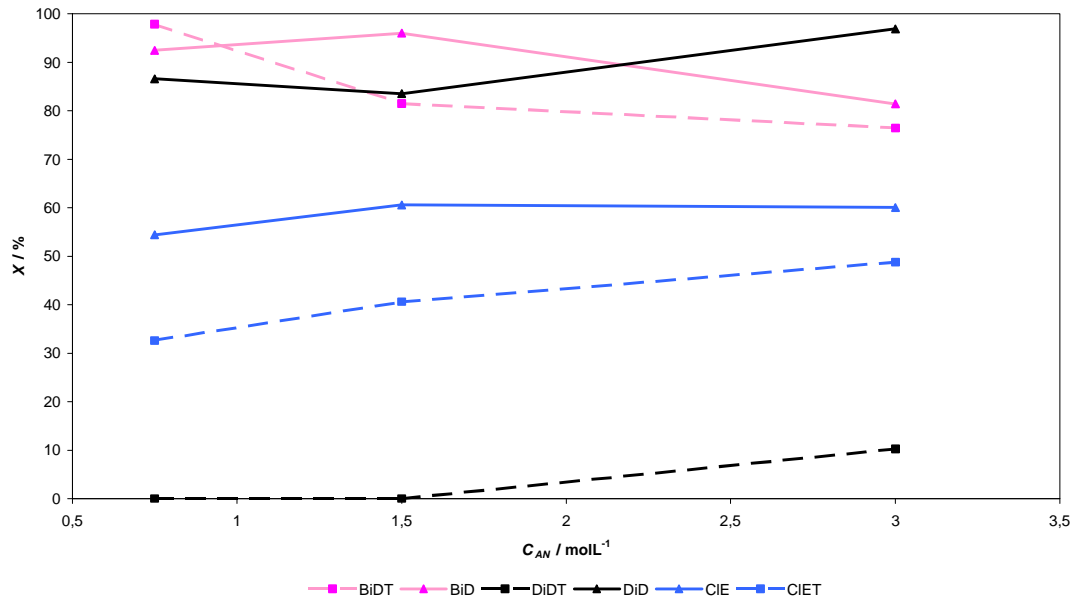


Abb. 4.11: Abhängigkeit der Ausbeute von der Monomerkonzentration ( $t_p = 60$  min,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{Zirk,brutto}} = 20$  mmol/L,  $C_{\text{Zr}} = C_2 = 1$  mmol/L (gestrichelte Linien)).

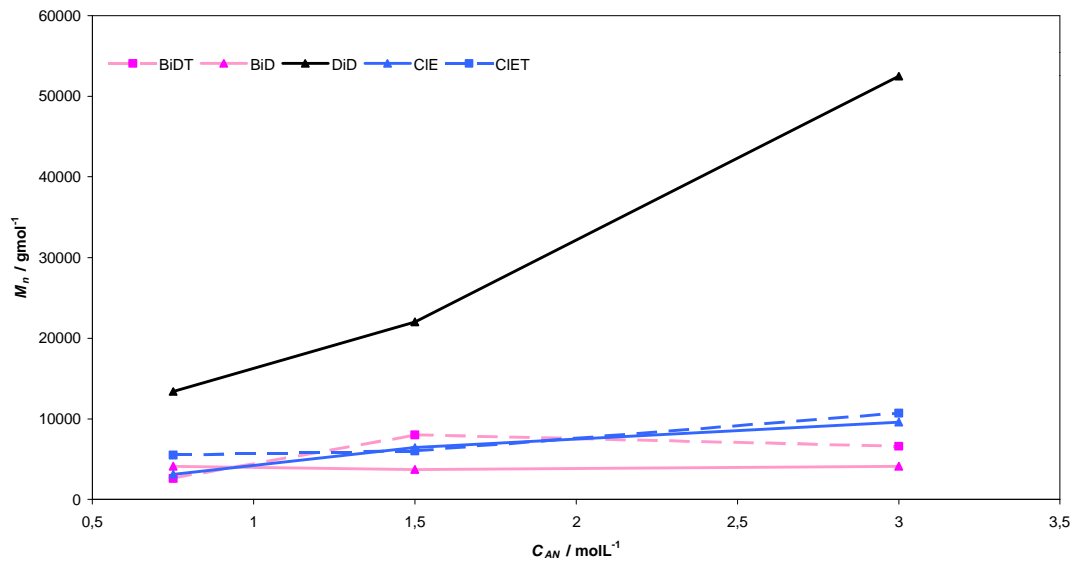


Abb. 4.12: Abhängigkeit der mittleren Molmasse ( $M_n$ ) von der Monomerkonzentration ( $t_p = 60$  min,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{Zirk,brutto}} = 20$  mmol/L,  $C_{\text{Zr}} = C_2 = 1$  mmol/L (gestrichelte Linien)).

Zusammenfassend wird im Folgenden ein denkbarer Mechanismus der Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Katalysatoren in einer vereinfachten Form vorgestellt (Abb. 4.13). Der Darstellung zu Grunde liegt eine anionische Polymerisation. Mit dieser lassen sich die gemachten Beobachtungen, wie z.B. die Cyclisierung entlang der Polymerkette, gut erklären. Berücksichtigt wurden eine Startreaktion, eine intermolekulare Wachstumsreaktion sowie verschiedene Abbruchreaktionen. Auf Grund der Farbe der erhaltenen Polymere wurde die Cyclisierung entlang der Polymerkette berücksichtigt, darüber hinaus die Übertragungsreaktion von Monomer zu Polymer sowie eine Abbruchreaktion von aktiviertem Zirkonocen mit einem Zirkonocenkation ( $[\text{Cp}_2\text{ZrR}']\text{[B]}^+$  mit  $\text{R}' = \text{Cl}, \text{Me}, \text{OCOMeC}=\text{Me}_2$  sowie  $\text{B} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BPh}_4$ ). Bei zuletzt aufgeführter Reaktion handelt es sich je nach Zeitpunkt des Abbruchs des aktiven Zentrums auch um eine Inhibierungsreaktion.



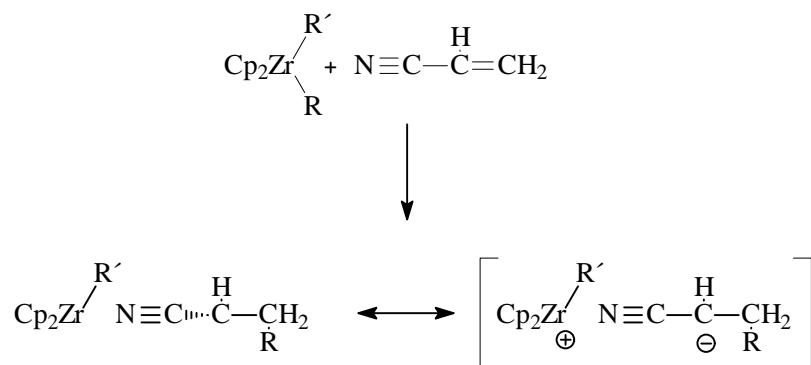
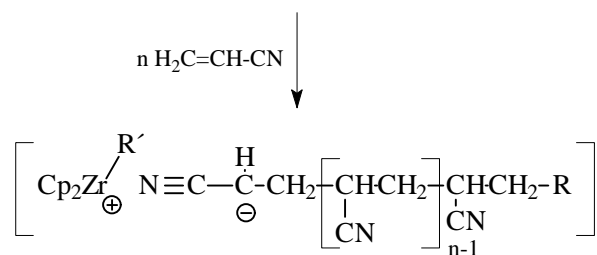
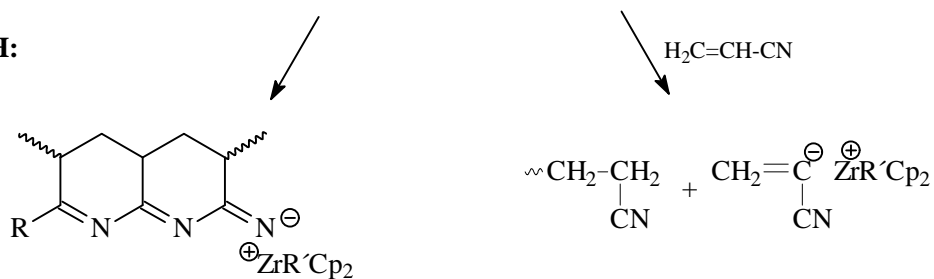
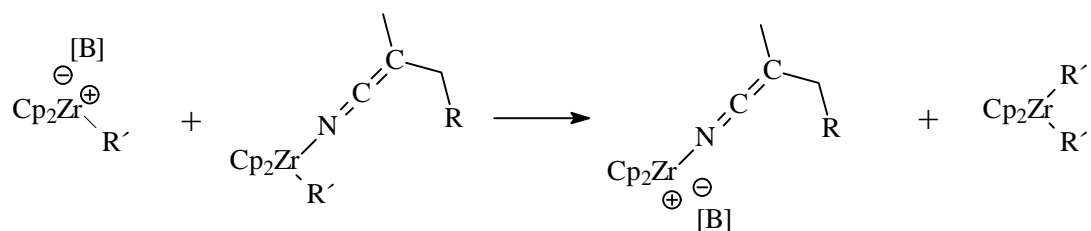
**START:****WACHSTUM:****ABBRUCH:****INHIBIERUNG:**

Abb. 4.13: Vorschlag eines Mechanismus für die Polymerisation von AN mit Zirkonocen-Katalysatoren.

## 5 Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnte gezeigt werden, dass eine Polymerisation von Acrylnitril (AN) mit Zirkonocenen möglich ist. Dabei konnten Hinweise gesammelt werden, die auf das Vorliegen einer anionischen Polymerisation oder einer Gruppentransferpolymerisation (GTP) schließen lassen. So kommt es z.B. wie bei der anionischen Polymerisation von AN mit Lithiumalkoholaten auf die Polarität des Lösemittels an /39/. In dem polaren Lösemittel Dimethylformamid (DMF) kann Poly(acrylnitril) (PAN), in Toluol dagegen, einem unpolaren Lösemittel, nur oligomerisiertes AN isoliert werden. Weiterhin wurden Hinweise über Abbruchreaktionen gesammelt, die ebenfalls aus der anionischen Polymerisation von AN bekannt sind, wie z.B. die Cyclisierung entlang der Polymerkette. Einzelne Reaktionen wurden jedoch nicht explizit nachgewiesen.

An dieser Stelle könnten noch weitere Untersuchungen hinsichtlich einer lückenlosen Aufklärung des Polymerisationsmechanismus bzw. eindeutigen Identifizierung vorgenommen werden. Dazu könnten z.B. Versuche im Dilatometer durchgeführt werden. Auch eine spektroskopische Verfolgung der Polymerisation, z.B. mittels IR-Spektroskopie, eignet sich zur mechanistischen Aufklärung. Die Frage ist allerdings, wie sinnvoll der Aufwand ist, da alle bislang erhaltenen Daten, wie oben beschrieben, auf einen anionischen Mechanismus hinweisen. Aus industriellen Gesichtspunkten, bei der z.B. die Kosten der Zirkonocene, der zeitliche Faktor sowie der industrielle Nutzen berücksichtigt werden, wäre der Aufwand nicht gerechtfertigt, da die anionische Polymerisation von AN einschließlich anionischer Initiatoren, wie z.B. *n*-BuLi, hinreichend bekannt und zusätzlich auch noch kostengünstiger ist.

Eine Auswertung der Taktizitäten der mit den nicht chiralen Zirkonocen-Katalysatoren hergestellten Polymeren zeigte weiterhin, dass nur ataktisches PAN erhalten wurde. Wie gezeigt werden konnte, übt die bei der Polymerisation von AN mit Zirkonocen **9** vorhandene Cp-Cp-verbrückende Isopropyl-Gruppe einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, so dass daraus geschlossen werden konnte, dass sich das aktive Zentrum in der Nähe zum Zirkonocen befindet muss, zumindest in einem assoziiertem Zustand (siehe auch Kapitel 4). Daher wären noch einige Versuche interessant, bei denen Zirkonocene mit substituierten Cp-Liganden mit chiralem Zentrum (z.B. substituierte Indenyle) zur Polymerisation von AN eingesetzt werden. Durch die Chiralität sowie durch sterische Ansprüche der Cp-Liganden könnte vielleicht auf diese Weise stereospezifisch angereichertes PAN hergestellt werden.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Standard Verfahren

Bei allen Synthesen und Versuchen wurde mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit gearbeitet. Als Schutzgas wurde Argon 5.0 der Firma Messer-Griesheim verwendet, welches zur weiteren Aufreinigung über Oxisorb und Sicapent geleitet wurde.

Die verwendeten Lösemittel Diethylether, Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran sowie Toluol wurden über Natrium getrocknet, Methylenchlorid, Chloroform und Dimethylformamid über Calciumhydrid. Kurz vor ihrer Verwendung wurden die Solventien vom Trockenmittel abdestilliert.

Das Monomer Acrylnitril (AN) wurde je dreimal mit 5%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung sowie 5%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung extrahiert. Danach wurde es über Nacht über  $\text{CaCl}_2$  gerührt. Anschließend wurde es direkt in einen mit  $\text{CaH}_2$  befüllten Kolben fraktioniert destilliert (Sdp.  $77^\circ\text{C}$ ) und bei  $4^\circ\text{C}$  gelagert. Kurz vor den Polymerisationsversuchen wurde es bei reduziertem Druck erneut destilliert. Methylmethacrylat (MMA) wurde mehrere Tage über Calciumhydrid getrocknet, bei  $4^\circ\text{C}$  gelagert und ebenfalls kurz vor seinem Einsatz bei reduziertem Druck destilliert. Methacrylnitril (MAN) wurde je dreimal mit 5%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung sowie 5%iger  $\text{NaOH}$ -Lösung extrahiert. Danach wurde es über Nacht über  $\text{MgSO}_4$  gerührt. Anschließend wurde es direkt in einen mit  $\text{CaH}_2$  befüllten Kolben destilliert und bei  $4^\circ\text{C}$  gelagert. Kurz vor den Polymerisationsversuchen wurde es bei reduziertem Druck erneut destilliert.

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer DRX 500 der Firma Bruker oder mittels des Models Gemini 200 (200 MHz) der Firma Varian. Die deuterierten Lösemittel wurden vom Chemikalienhandel Aldrich bezogen und auf die übliche Weise von

Restfeuchtigkeit befreit. Die chemische Verschiebung wurden in  $\delta$ -Werten relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Als Referenzsignal diente bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der nichtdeuterierte Anteil des verwendeten Lösemittels und bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren das Signal des Lösemittels.

Die GPC-Analysen von PAN sowie die von PMAN wurden mit einer Säule des Typs Shodex 10  $\mu$  (MZ Analysentechnik, Mainz) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Differentialrefraktometer/Viscometer (Knauer RI, Berlin). Als Eluent wurde Dimethylformamid (p.a., Baker) mit einem 0,05 M Zusatz von LiBr (Aldrich) bei einem Fluß von 1,0 mL/min verwendet. Die Proben wurden bei 40°C vermessen. Zur Kalibrierung dienten PMMA-Standards der Firmen PSS, Mainz und Polymer Laboratories, Waltrop. Die GPC-Analyse von MMA wurde mit einer Säule des Typs PSS SDV 5 $\mu$  lin (MZ Analysentechnik, Mainz) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Differentialrefraktometer/Viscometer (Knauer RI, Berlin). Als Eluent wurde Chloroform (p.a., Baker) bei einem Fluß von 1,0 mL/min verwendet. Die Proben wurden bei 30°C vermessen. Zur Kalibrierung dienten PMMA-Standards der Firmen PSS, Mainz und Polymer Laboratories, Waltrop.

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte mit dem FT-IR Spektrometer FTS 135 der Firma Bio-Rad. Die Spektren wurden als Film (0,1 cm) oder auf KBr gemessen.

Die CHN-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Essen mit einem Elemental Analyser 1010 CHNSO der Firma Carlo Erba durchgeführt.

## 6.2 Liganden und Reaktanden

### Darstellung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ /55/

Zu 17.3 g Pentafluorphenylbromid (70 mmol) in 600 mL Pentan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  28 mL einer 2.5 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (70 mmol) tropfenweise zugesetzt. Anschließend wird 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 20 mL einer 1 molaren Bortrichloridlösung in Hexan (20 mmol) rasch zugetropft und 10 Minuten nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der während der Umsetzung gebildete Niederschlag wird unter Schutzgas abfiltriert. Das Filtrat wird anschließend bei reduziertem Druck vom Lösemittel befreit und der weiße Rückstand im Vakuum getrocknet. Zurück bleiben 3.1 g (30.3 %) des Produktes.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -129.3$  (d, 2F,  $F_{\text{ortho}}$ );  $-144.8$  (t, 1F,  $F_{\text{para}}$ );  $-160.8$  (d, 2F,  $F_{\text{meta}}$ ).

### Darstellung von $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ /55/

Zu einer Lösung von Pentafluorphenylbromid (6 g, 24 mmol) in 100 mL Diethylether werden 9.6 mL einer 2.5 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (24 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird diese Lösung mit 50 mL einer Pentanlösung von Tris(pentafluorphenyl)boran (10.2 g, 20 mmol) zugeführt. Es wird dann 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt kann durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden. Es werden 5.9 g (43 %) des Produktes erhalten.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -131.6$  (d, 2F,  $F_{\text{ortho}}$ );  $-164.2$  (t, 1F,  $F_{\text{para}}$ );  $-167.9$  (d, 2F,  $F_{\text{meta}}$ ).

**Darstellung von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  /56/**

Lithium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat (3 g, 4.25 mmol) wird mit Triphenylmethylchlorid (1.42 g, 5.09 mmol) in 200 mL *n*-Hexan gemischt und 18 Stunden gerührt. Der dabei gebildete Feststoff wird abfiltriert, in Methylenchlorid gelöst und ein weiteres Mal filtriert.  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wird in Form gelber Kristalle durch Rekristallisation aus einer Methylenchlorid/Hexan-Mischung erhalten. Die Ausbeute beträgt 2.5 g (64 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.68$  (t, 6H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ); 7.88 (t, 6H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ); 8.27 (t, 6H,  $\text{H}_{\text{para}}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -132.8$  (d, 2F,  $\text{F}_{\text{ortho}}$ ); - 163.2 (t, 1F,  $\text{F}_{\text{para}}$ ); - 167.0 (d, 2F,  $\text{F}_{\text{meta}}$ ).

**Darstellung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$  /57/**

Zu einer Suspension von 5.00 g  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0.017 mol) in 50 mL Dichlormethan werden 1.76 mL Anilin und 0.32 mL Wasser hinzugefügt. Ein weißer Niederschlag wird zügig gebildet. Danach wird die Lösung mehrere Stunden im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 20 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 3.2 g (71 %) des Produktes als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.31$  (s, Cp).

**Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$  /58/**

100 g NaOH (2.5 mol) und 10 g Triäthylmethylammoniumchlorid werden in 500 mL THF suspendiert. Frisch destilliertes Cyclopentadien (66 g, 1 mol) wird innerhalb von 30 Minuten bei 0°C tropfenweise zugeführt. Danach wird Aceton (29 g, 0.5 mol) unter starkem Rühren innerhalb von 2 Stunden bei derselben Temperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird von dem festen Rückstand abdekantiert, mit Pentan

verdünnt, mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH}_2)$  (26.4 g, 30.6 %, b.p.  $56^\circ\text{C}$  in HV) wird als leicht gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42/1.43/1.44$  (s, 6 H, Me); 2.81/.95 (m, 4H, CpRH/CpH<sub>2</sub>); 5.95-6.05 (m, 8H, CpH);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.5/28.5/29.3$  (Me); 36.9/37.8 (CMe<sub>2</sub>); 123.2/123.9/124.7 (Cp); 131.0/131.8/133.4 (Cp); 154.5/155.4/157.1/158 (Cp).

### **Darstellung von $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ /59/**

In einem 2 L Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Thermometer werden 455 mL einer BuLi-Lösung (2 M in Pentan) innerhalb von 2 Stunden so zu einer Lösung von 66.1 g Diethylamin (0.905 mol) in 200 mL Diethylether zugeführt, dass die Temperatur  $-60^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird eine Suspension von  $\text{ZrCl}_4$  (52.6 g, 0.226 mol) in 200 mL Toluol so langsam dem Reaktionsgemisch zugeführt, dass eine Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird. Die Lösemittel werden zuerst bei  $80^\circ\text{C}$  im Unterdruck, danach im HV bei Raumtemperatur entfernt. Durch abschließende Destillation bei  $160^\circ\text{C}$  im HV wird  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  als farblose viskose Flüssigkeit erhalten (61.4 g, 71,6 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  (t, 12H, CH<sub>3</sub>); 3.42 (q, 8H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.9$  (CH<sub>3</sub>); 42.3 (CH<sub>2</sub>).



### **Darstellung von [HNBu<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>] /22 /**

Zu einer Lösung von 8.3 g Dibutylamin (45 mmol) in 200 mL THF wird bei 0°C 20 mL einer konzentrierten HCl-Lösung hinzugegeben. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 200 mL Wasser aufgenommen und einer Lösung von 14.4 g NaBPh<sub>4</sub> (42 mmol) in 100 mL Wasser zugeführt. Die Suspension wird zwei Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Es werden 21.2 g [HNBu<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>] (100%) als weißer Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.40 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.64 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>), 6.76-6.84 (bt, 4H, Ph), 6.88-6.98 (bt, 8H, Ph), 7.12-7.25 (m, 8H, Ph); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 13.9 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 52.4 (NCH<sub>2</sub>), 121.9 (Ph), 125.6 (Ph), 135.9 (Ph), 163.7 (q, BPh).

## **6.3 Zirkonocenkomplexe**

### **Darstellung von Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>**

In einem 1 L Rundkolben werden unter Argon 11.7 g (0.04 mol) Biscyclopentadienylzirkondichlorid vorgelegt. Die Substanz wird unter Rühren in 200 mL Diethylether aufgeschlämmt. Anschließend werden innerhalb von 30 Minuten 50 mL einer 1.6 molaren Methyllithium-Lösung in Diethylether (0.08 mol CH<sub>3</sub>Li), welche mit weiteren 50 mL Diethylether verdünnt wird, unter Rühren zugetropft. Es wird 2 Stunden nachgerührt. Dann wird das Lösemittel im Vakuum vollständig entfernt. Der feste Rückstand wird mit 300 mL *n*-Hexan versetzt und das entstandene Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Rühren darin gelöst. Die Lösung wird durch Filtration über eine D4-Fritte von LiCl befreit. Aus dem Filtrat fällt über Nacht bei -78°C die Zielverbindung aus. Das kalte Lösemittel wird vorsichtig abgehebert. Die zurückbleibenden Kristalle, werden anschließend im

Vakuum von anhaftenden Hexanresten befreit. Sie sind hydrolyseempfindlich. Durch Sublimation im HV bei 70°C werden 7.3 g Biscyclopentadienyl-zirkondimethyl (72 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0,13$  (s, 6H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ); 5.80 (s, 10H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).

### **Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$**

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Vorschriften, welche Li et al. /18/ sowie Farnham und Hertler /60/ vorstellten.

Zu einer Lösung von 6.59 g (7.6 mL, 0.0379 mol) [(1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]trimethylsilan in 80 mL absolutem THF werden bei 0°C 15.16 mL (0.0379 mol) einer 2.5 M Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -70°C gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend einer Suspension von 5.55 g  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0.019 mol) in 50 mL absolutem THF zugetropft. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Rückstand in Isooktan aufgenommen. Das entstandene Lithiumchlorid wird durch Filtration entfernt und der Rückstand nochmals mit 20 mL Isooktan gewaschen. Im Anschluß wird der Rückstand noch 2-mal mit je 20 mL trockenem Hexan gewaschen. Die einzelnen Fraktionen werden bei -78°C auskristallisiert. Das Lösemittel wird in der Kälte durch Hebern entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es werden 6.6 g (82 %) des Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.56/1.60$  (2s, 3H/3H, CMe); 3.46 (s, 3H, OMe); 6.32 (s, 10H, Cp);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 17.66/17.02$  [OCOMeCMe<sub>2</sub>]; 55.83 OMe; 82.7 [OCOMeCMe<sub>2</sub>]; 113.87 (Cp); 159.08 [OCOMeCMe<sub>2</sub>].

### **Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrClCH}_3$ /61/**

Zu einer Suspension von 10,4 g  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$  in 80 mL Dichlormethan werden unter Schutzgas 5,5 mL Trimethylaluminium zugefügt. Das Oxid löst sich schnell auf, die gelbe Lösung wird weitere 30 Min. gerührt. Danach werden 30 mL Diethylether hinzugefügt. Das Volumen der Lösung wird eingengt und das gelbe kristalline Produkt durch Ausfällen mit Pentan unter Rühren erhalten. Der Niederschlag wird filtriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum (40°C) getrocknet. Es werden 1,91 g (34 %) des Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5,73$  (m, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 0,32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

### **Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr(OCOMe=CMe}_2\text{)Cl}$**

1-Chlorobis(cyclopentadienyl)zirkonoxo-1-methoxy-2-methyl-1-propen wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Farnham und Hertler hergestellt /60/.

Zu einer Lösung von 6.56 g (7.6 mL, 0.0379 mol) [(1-Methoxy-2-methyl-1-propenyl)oxy]trimethylsilan in 80 mL absolutem THF werden bei 0°C 23.7 mL (0.0379 mol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -70°C wird dieses Gemisch einer Suspension von 11.1 g  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0.038 mol) in THF zugeführt. Die resultierende Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit absolutem Diethylether aufgenommen und gefiltert. Das Lösemittel wird im Vakuum vom Filtrat entfernt und 12 g (88,3 %)  $\text{Cp}_2\text{Zr(OCOMe=CMe}_2\text{)Cl}$  werden erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.4$  (m, 10H, Cp), 3.46 (s, 3H, OMe), 1.56/1.63 (2s, 3H/3H, CMe).

### Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ /62/

Eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$  (4.8 g, 28 mmol) in 30 mL Toluol wird bei -78°C langsam einer Lösung von 10.6 g  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  (28 mmol) in 80 mL Toluol zugeführt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Danach wird es unter Rührung für 72 h auf 90°C aufgeheizt. Toluol und andere flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Dann wird der Rückstand mit 50 mL Toluol aufgenommen,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (9.0 g, 83 mmol) langsam bei 0°C zugeführt und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Fällungsprodukt wird filtriert, mit Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet.  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  (7.9 g, 84.4 %) wird als hell gelbes Pulver erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.75 (s, 6H, Me); 5.70 (t, 4H, Cp); 6.61 (t, 4H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.0(Me); 36.7 (CMe<sub>2</sub>); 102.0 (Cp); 105.8 (Cp); 121.8 (Cp).

### Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}_2)\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$

Die Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}_2)\text{ZrCl}[\text{OCOMe}=\text{CMe}_2]$  erfolgte analog zur Synthese von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OCOMe}=\text{CMe}_2]$ . Es konnten 2.95 g der Zielverbindung in Form eines orangen pulverförmigen Feststoffes isoliert werden. Die Ausbeute betrug 37 %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.53 (o, 2H, Cp), 6.30 (o, 2H, Cp), 5.56 (q, 2H, Cp), 5.40 (q, 2H, Cp), 3.54 (s, 3H, OMe), 1.95 (d, 3H, MeC**Me**), 1.85 (d, 3H, **Me**CMe), 1.39 (s, 3H, =CMe), 1.30 (s, 3H, =CMe);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.90 (OCOMe=), 121.07 (Cp), 118.72 (Cp), 106.73 (Cp), 105.58 (Cp), 104.32 (Cp), 82.92 (=CMe<sub>2</sub>), 56.09 OMe, 34.03 (MeC**Me**), 24.40 (MeC**Me**), 22.25 (**Me**CMe), 18.91 (=C**Me**<sub>2</sub>), 13.97 (=C**Me**<sub>2</sub>).

### **Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$**

Die Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$  erfolgte in Anlehnung an Vorschriften, welche von Li et al. /18/ und Witkowsky /38/ beschrieben wurden.

Eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF wurde bei 0°C hergestellt durch die Reaktion von 3 mL Diisopropylamin (0,021 mol) in 20 mL THF mit 9 mL einer 2,5 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (0,022 mol). Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und 2,05 mL Isobutyronitril (0,023 mol) unter starkem Rühren zugetropft. Die Lösung wird auf 0°C aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei dieser Temperatur einer Suspension von 3,22 g  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,011 mol) in 30 mL THF zugetropft. Anschließend wird 18 h bei 60°C gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Rückstand mit 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Das entstandene Lithiumchlorid wird durch Filtration entfernt und der Rückstand nochmals mit 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum vom Filtrat entfernt. Es werden 1,18 g (30,3 %) des Rohproduktes als rotes Öl erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden in Kapitel 3.1.2 aufgeführt und diskutiert.

## 6.4 Polymerisationen von AN

Die eingesetzten Initiatorsysteme wurden folgendermaßen gebildet: Zu einer Lösung von Zirkonocen in Toluol bzw. DMF (z.B. 13.3 mL, 30 mmol/L) wurde eine Lösung von Tritylborat in demselben Lösemittel im Unterschuss (z.B. 4 mL, 5 mmol/L) zugeführt. Um die vollständige Umwandlung des Zirkonocens in das entsprechende Zirkonocen-kation zu gewährleisten, wurde 10 bis 15 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Volumen des Reaktionsgemisches durch Zugabe weiteren Lösemittels auf 18 mL erhöht. Erst danach wurde die Polymerisation durch die Zugabe von 2 mL AN (1,6 g, 30.2 mmol) gestartet. Das Gesamtvolumen betrug bei allen Versuchen stets 20 mL: Nach der vorher festgelegten Zeit wurde die Polymerisation durch Ausfällen in 200 mL H<sub>2</sub>O/HCl (aq.) (90/10 m%) gestoppt. Die erhaltenen Polymere wurden durch Filtration vom Fällungsmittel befreit, mit Methanol gewaschen und bei 70°C im HV getrocknet.

### Polymerisationen ohne Zusatz eines Coinitiators in Toluol

Die Experimente wurden mit Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> bzw. Cp<sub>2</sub>Zr(OCOMe=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ohne weiteren Zusatz in Toluol durchgeführt. Variiert wurde die Konzentration an Zirkonocen. Die Reaktionstemperatur betrug 15°C, die Monomerkonzentration 1.5 mol/L und die Reaktionszeit betrug jeweils 3 h.

Tab. 6.1: Polymerisation von AN mit **3** bzw. **5** in Toluol,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 3 \text{ h}$ .

Versuch	$C_{Zr} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$C_{AN} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$t /$ min	$m /$ g
DiDT1	10	1.5	25	180	-
DiDT2	20	1.5	25	180	-
BiDT1	10	1.5	25	180	-
BiDT2	20	1.5	25	1800	-

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol

Alle Experimente wurden mit einem Initiatorsystem bestehend aus Dimethylzirkonocen und Tritylborat in Toluol durchgeführt. Variiert wurden das Verhältnis von Zirkonocen zu Tritylborat und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Dimethylzirkonocen zu Methylzirkonocen-kation, wobei die Konzentration des Tritylborats bzw. des Zirkonocen-kations im Reaktionsgemisch stets 1 mmol/L betrug. Weiterhin wurden die Monomerkonzentration sowie die Reaktionstemperatur geändert. Die Reaktionszeit betrug bis auf in einem Fall 3 h ( $t_{\text{DiTT3}} = 18$  h).

Tab. 6.2: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in Toluol,  $t = 3$  h.

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$C_{\text{AN}}/$ mol L <sup>-1</sup>	$T/$ °C	$m/$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
DiTT1	9	1.5	25	-	-	-
DiTT2	19	1.5	25	-	-	-
DiTT3 <sup>a</sup>	19	1.5	25	-	-	-
DiTT4	19	3	25	-	-	-
DiTT5	19	1.5	-30	-	-	-
DiTT6	19	1.5	0	-	-	-
DiTT7	19	1.5	60	-	-	-

<sup>a</sup>  $t_{\text{DiTT3}} = 18$  h.

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol

Alle Experimente wurden mit einem Initiatorsystem bestehend aus  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in Toluol durchgeführt. Variiert wurde das Verhältnis von Zirkonocen zu Tritylborat und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen zu Zirkonocen-kation, wobei die Konzentration des Tritylborats bzw. des Zirkonocen-kations im Reaktionsgemisch

bis auf in einem Fall stets 1 mmol/L betrug (BiTT16:  $C_{Zr+} = 2$  mmol/L). Weiterhin wurden die Monomerkonzentration, die Reaktionstemperatur sowie die Polymerisationszeit geändert.

Tab. 6.3: Polymerisation von AN  $Cp_2Zr(OCOMe=CMe_2)_2/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  in Toluol. <sup>a</sup>

Versuch	$C_{Zr}/C_{Zr+}$	$C_{AN}/$ mol L <sup>-1</sup>	$T/$ °C	$t/$ min	$m/$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
BiTT1	1	1.5	25	180	-	-	-
BiTT2	4	1.5	25	180	0.12	200	1.6
BiTT3	9	1.5	25	180	0.19	200	2.0
BiTT4	14	1.5	25	180	0.28	150	2.4
BiTT5	19	1.5	25	180	0.36	150	2.3
BiTT6	19	1.5	25	7.5	0.18	-	-
BiTT7	19	1.5	25	60	0.37	350	1.4
BiTT8	19	1.5	25	1080	0.38	450	1.6
BiTT9	19	0.75	25	180	0.13	100	1.3
BiTT10	19	3	25	180	0.41	300	3.1
BiTT11	19	1.5	-30	180	0.24	100	12.6
BiTT12	9	1.5	0	180	0.17	200	5.1
BiTT13	19	1.5	0	180	0.32	150	3.9
BiTT14	9	1.5	60	180	0.08	200	1.8
BiTT15	19	1.5	60	180	0.21	150	2.0
BiTT16 <sup>b</sup>	9	1.5	25	180	0.41	500	10.9

<sup>a</sup>  $C_{Zr+} = 1$  mmol/L, <sup>b</sup>  $C_{Zr+} = 2$  mmol/L.



### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ in DMF

Alle Experimente wurden mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  ohne weiteren Zusatz in DMF durchgeführt. Variiert wurden die Konzentration des Zirkonocens, die Monomerkonzentration, die Reaktionstemperatur sowie die Polymerisationszeit. Versuch DiD16 wurde in Dunkelheit durchgeführt.

Tab. 6.4: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ $\text{mmol L}^{-1}$	$C_{\text{AN}} /$ $\text{mol L}^{-1}$	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$t /$ $\text{min}$	$m /$ $\text{g}$	$M_n$	$M_w/M_n$
DiD1	2	1.5	25	60	-	-	-
DiD2	5	1.5	25	60	0.27	14300	2.7
DiD3	10	1.5	25	60	1.36	23600	4.1
DiD4	15	1.5	25	60	1.37	21900	5.1
DiD5	20	1.5	25	60	1.34	22000	5.2
DiD6	20	1.5	25	30	1.34	23200	4.2
DiD7	20	1.5	25	15	1.29	36800	3.1
DiD8	20	1.5	25	7.5	1.13	30800	3.8
DiD9	20	0.75	25	60	0.69	13400	3.9
DiD10	20	3	25	60	3.10	52500	21.9
DiD11	20	1.5	-30	60	1.44	53500	3
DiD12	10	1.5	0	60	1.50	33500	3.1
DiD13	20	1.5	0	60	1.47	21400	5.3
DiD14	10	1.5	60	60	1.26	5200	5.8
DiD15	20	1.5	60	60	1.48	3500	8.6
DiD16 <sup>a</sup>	20	1.5	25	60	1.31	27100	3.8

<sup>a</sup> abgedunkelt.

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ in DMF

Alle Experimente wurden mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  ohne weiteren Zusatz in DMF durchgeführt. Variiert wurden die Konzentration des Zirkonocens, die Monomerkonzentration, die Reaktionstemperatur sowie die Polymerisationszeit. Versuch BiD16 wurde in Dunkelheit durchgeführt.

Tab. 6.5: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ mmol L <sup>-1</sup>	$C_{\text{AN}} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$t /$ min	$m /$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
BiD1	2	1.5	25	60	-	-	-
BiD2	5	1.5	25	60	1.01	17400	4.4
BiD3	10	1.5	25	60	1.44	11000	6.6
BiD4	15	1.5	25	60	1.49	8700	7.6
BiD5	20	1.5	25	60	1.54	3700	19.1
BiD6	20	1.5	25	30	1.55	5300	11
BiD7	20	1.5	25	15	1.42	3900	18.3
BiD8	20	1.5	25	7.5	1.45	6200	10.7
BiD9	20	0.75	25	60	0.74	4100	9.8
BiD10	20	3	25	60	2.60	4100	19.8
BiD11	20	1.5	-30	60	1.57	17900	6.1
BiD12	10	1.5	0	60	1.54	24200	3.4
BiD13	20	1.5	0	60	1.55	5900	12.1
BiD14	10	1.5	60	60	1.31	2000	14.2
BiD15	20	1.5	60	60	1.59	2000	14.7
BiD16 <sup>a</sup>	20	1.5	25	60	1.57	7600	9.5

<sup>a</sup> abgedunkelt.

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in DMF

Alle Experimente wurden mit einem Initiatorsystem bestehend aus  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in DMF durchgeführt. Variiert wurde das Verhältnis von Zirkonocen zu Tritylborat und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen zu Zirkonocen-kation, wobei die Konzentration des Tritylborats bzw. des Zirkonocen-kations im Reaktionsgemisch bis auf in einem Fall stets 1 mmol/L betrug (DiDT15:  $C_{\text{Zr}^+} = 2$  mmol/L). Weiterhin wurden die Monomerkonzentration, die Polymerisationstemperatur sowie die Reaktionszeit geändert.

Tab. 6.6: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in DMF. <sup>a</sup>

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$C_{\text{AN}} /$ mol L <sup>-1</sup>	$T /$ °C	$t /$ min	$m /$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
DiDT1	1	1.5	25	60	-	-	-
DiDT2	4	1.5	25	60	-	-	-
DiDT3	9	1.5	25	60	-	-	-
DiDT4	14	1.5	25	60	-	-	-
DiDT5	19	1.5	25	60	0.1	-	-
DiDT6	19	1.5	25	120	1.30	7600	6.8
DiDT7	19	1.5	25	30	-	-	-
DiDT8	19	0.75	25	60	-	-	-
DiDT9	19	3	25	60	0.33	-	-
DiDT10	19	1.5	-30	60	-	-	-
DiDT11	9	1.5	0	60	-	-	-
DiDT12	19	1.5	0	60	-	-	-
DiDT13	9	1.5	60	60	1,30	5600	9.0
DiDT14	19	1.5	60	60	1.45	5000	9.0
DiDT15 <sup>b</sup>	9	1.5	25	60	-	-	-

<sup>a</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = 1$  mmol/L, <sup>b</sup>  $C_{\text{Zr}^+} = 2$  mmol/L.

## Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in DMF

Alle Experimente wurden mit einem Initiatorsystem bestehend aus  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in DMF durchgeführt. Variiert wurde das Verhältnis von Zirkonocen zu Tritylborat und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen zu Zirkonocenkation, wobei die Konzentration des Tritylborats bzw. des Zirkonocenkations im Reaktionsgemisch bis auf in einem Fall stets 1 mmol/L betrug (BiDT16:  $C_{\text{Zr}^+} = 2$  mmol/L). Weiterhin wurden die Monomerkonzentration, die Polymerisationstemperatur sowie die Reaktionszeit geändert.

Tab. 6.7: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in DMF. <sup>a</sup>

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$C_{\text{AN}}/\text{mol L}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{min}$	$m/\text{g}$	$M_n$	$M_w/M_n$
BiDT1	1	1.5	25	60	-	-	-
BiDT2	4	1.5	25	60	0.09	9900	3.8
BiDT3	9	1.5	25	60	1.26	12700	4.3
BiDT4	14	1.5	25	60	1.36	9100	4.4
BiDT5	19	1.5	25	60	1.30	8000	5.0
BiDT6	19	1.5	25	30	1.27	5500	6.4
BiDT7	19	1.5	25	15	1.07	5600	5.8
BiDT8	19	1.5	25	7.5	0.94	7300	5.7
BiDT9	19	0.75	25	60	0.78	2600	8.4
BiDT10	19	3	25	60	2.45	6600	6.7
BiDT11	19	1.5	-30	60	0.96	11300	4.1
BiDT12	9	1.5	0	60	0.75	23900	3.1
BiDT13	19	1.5	0	60	1.48	8400	5.8
BiDT14	9	1.5	60	60	1.27	3000	7.9

Versuch	$C_{Zr}/C_{Zr+}$	$C_{AN}/$ mol L <sup>-1</sup>	$T/$ °C	$t/$ min	$m/$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
BiDT15	19	1.5	60	60	1.40	1600	7.8
BiDT16 <sup>b</sup>	9	1.5	25	60	0.78	4400	3.9

<sup>a</sup>  $C_{Zr+} = 1$  mmol/L, <sup>b</sup>  $C_{Zr+} = 2$  mmol/L.

### Polymerisationen mit $Cp_2ZrClMe$ in DMF

Alle Experimente wurden mit  $Cp_2ZrClMe$  ohne weiteren Zusatz in DMF durchgeführt. Variiert wurden die Initiatorkonzentration sowie die Reaktionstemperatur. Die Monomerkonzentration betrug in allen Fällen 1.5 mol/L, die Reaktionszeit bis auf in einem Fall 1 h ( $t_{ClMe4} = 3$  h).

Tab. 6.8: Polymerisation von AN mit  $Cp_2ZrClMe$  in DMF,  $C_{AN} = 1.5$  mol/L,  $t_p = 1$  h.

Versuch	$C_{Zr}/$ mmol L <sup>-1</sup>	$T/$ °C	$m/$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
ClMe1	5	25	-	-	-
ClMe2	10	25	-	-	-
ClMe3	20	25	-	-	-
ClMe4 <sup>a</sup>	20	25	-	-	-
ClMe5	20	-30	-	-	-
ClMe6	20	0	-	-	-
ClMe7	10	60	-	-	-
ClMe8	20	60	0.51	2100	2.7

<sup>a</sup>  $t_{ClMe4} = 3$  h.

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in DMF

Alle Experimente wurden mit einem Initiatorsystem bestehend aus  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in DMF durchgeführt. Variiert wurden das Verhältnis von Zirkonocen zu Tritylborat und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen zu Zirkonocen-kation, wobei die Konzentration des Tritylborats bzw. des Zirkonocen-kations im Reaktionsgemisch stets 1 mmol/L betrug. Weiterhin wurde die Reaktionstemperatur geändert. Die Monomerkonzentration betrug in allen Fällen 1.5 mol/L, die Reaktionszeit bis auf in einem Fall 1 h ( $t_{\text{ClMeT4}} = 3$  h).

Tab. 6.9: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  in DMF,  $C_{\text{AN}} = 1.5$  mol/L,  $t_p = 1$  h,  $C_{\text{Zr}^+} = 1$  mmol/L.

Versuch	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$T /$ °C	$m /$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
ClMeT1	4	25	-	-	-
ClMeT2	9	25	-	-	-
ClMeT3	19	25	-	-	-
ClMeT4 <sup>a</sup>	19	25	-	-	-
ClMeT5	19	-30	-	-	-
ClMeT6	19	0	-	-	-
ClMeT7	9	60	-	-	-
ClMeT8	19	60	0.46	2200	2.6

<sup>a</sup>  $t_{\text{ClMeT4}} = 3$  h.

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$ in DMF

Alle Experimente wurden mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  ohne weiteren Zusatz in DMF durchgeführt. Variiert wurden die Konzentration des Zirkonocens, die Monomerkonzentration, die Reaktionstemperatur sowie die Polymerisationszeit. Versuch ClE17 wurde in Dunkelheit durchgeführt.

Tab. 6.10: Polymerisation von AN mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  in DMF.

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ $\text{mmol L}^{-1}$	$C_{\text{AN}} /$ $\text{mol L}^{-1}$	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$t /$ $\text{min}$	$m /$ $\text{g}$	$M_n$	$M_w/M_n$
CIE1	2	1.5	25	60	-	-	-
CIE2	5	1.5	25	60	-	-	-
CIE3	10	1.5	25	60	0.73	11600	3.5
CIE4	15	1.5	25	60	0.86	9700	2.8
CIE5	20	1.5	25	60	0.97	6000	3.9
CIE6	20	1.5	25	120	1.09	5000	5.5
CIE7	20	1.5	25	30	0.69	7200	3.6
CIE8	20	1.5	25	15	0.51	7600	2.6
CIE9	20	1.5	25	7.5	-	-	-
CIE10	20	0.75	25	60	0.44	5500	2.4
CIE11	20	3	25	60	1.92	10700	4.1
CIE12	20	1.5	-30	60	-	-	-
CIE13	10	1.5	0	60	0.07	10700	3.4
CIE14	20	1.5	0	60	0.31	15700	3.1
CIE15	10	1.5	60	60	0.86	2900	4.0
CIE16	20	1.5	60	60	0.97	2100	4.6
CIE17 <sup>a</sup>	20	1.5	25	60	0.96	5900	3.3

<sup>a</sup> abgedunkelt.

### Polymerisationen mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in DMF

Alle Experimente wurden mit einem Initiatorsystem bestehend aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in DMF durchgeführt. Variiert wurde das Verhältnis von Zirkonocen zu Tritylborat und abhängig davon das Verhältnis von neutralem Zirkonocen zu Zirkonocenkation, wobei die Konzentration des Tritylborats bzw. des Zirkonocenkations im Reaktionsgemisch

bis auf in einem Fall stets 1 mmol/L betrug (CIET17:  $C_{Zr+} = 2$  mmol/L). Weiterhin wurden die Monomerkonzentration, die Polymerisationstemperatur sowie die Reaktionszeit geändert. Die Versuche CIET1 – 17 wurden in DMF als Lösemittel durchgeführt, bei den Versuchen CIET18 und CIET19 wurde Toluol als Lösemittel verwendet.

Tab. 6.11: Polymerisation von an mit  $Cp_2ZrCl(OCOMe=CMe_2)/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  in DMF. <sup>a</sup>

Versuch	$C_{Zr}/C_{Zr+}$	$C_{AN}/$ mol L <sup>-1</sup>	$T/$ °C	$t/$ min	$m/$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
CIET1	1	1.5	25	60	-	-	-
CIET2	4	1.5	25	60	-	-	-
CIET3	9	1.5	25	60	0.08	6100	3.4
CIET4	14	1.5	25	60	0.39	7000	2.4
CIET5	19	1.5	25	60	0.65	6400	2.7
CIET6	19	1.5	25	120	1.00	6000	3.1
CIET7	19	1.5	25	30	0.56	6900	2.9
CIET8	19	1.5	25	15	0.18	7900	2.7
CIET9	19	1.5	25	7.5	-	-	-
CIET10	19	0.75	25	60	0.26	3100	2.8
CIET11	19	3	25	60	1.56	9600	3.7
CIET12	19	1.5	-30	60	-	-	-
CIET13	9	1.5	0	60	-	-	-
CIET14	19	1.5	0	60	-	-	-
CIET15	9	1.5	60	60	0.59	4300	3.2
CIET16	19	1.5	60	60	0.90	2800	3.5
CIET17 <sup>b</sup>	9	1.5	25	60	0.72	5600	3.0
CIET18 <sup>c</sup>	9	1.5	25	180	-	-	-
CIET19 <sup>c</sup>	19	1.5	25	180	-	-	-

<sup>a</sup>  $C_{Zr+} = 1$  mmol/L, <sup>b</sup>  $C_{Zr+} = 2$  mmol/L, <sup>c</sup> Toluol.



### Polymerisation mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}_2)\text{ZrCl}[\text{OCOMe}=\text{CMe}_2]$ in DMF

In allen Versuchen wurde  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}_2)\text{ZrCl}[\text{OCOMe}=\text{CMe}_2]$  als Hauptinitiator eingesetzt. Als Lösemittel wurde DMF verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug  $25^\circ\text{C}$ , die Monomerkonzentration  $1.5 \text{ mol/L}$  und die Polymerisationszeit  $1 \text{ h}$ . Variiert wurde die Konzentration an Zirkonocen. Die Versuche Ver1 und Ver2 wurden ohne weiteren Zusatz durchgeführt. Bei den Versuchen VerT1 und VerT2 wurde dagegen als Coinitiator  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit einer Konzentration von  $1 \text{ mmol/L}$  verwendet.

Tab. 6.12: Polymerisation von AN mit  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}_2)\text{ZrCl}[\text{OCOMe}=\text{CMe}_2]$  in DMF,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ .

Versuch	$C_{\text{Zr}} /$ $\text{mmol L}^{-1}$	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$m /$ $\text{g}$	$M_n$	$M_w/M_n$
VerT1		9	-	-	-
VerT2		19	0.05	5000	3.4
Ver1	10		0.28	12000	3.2
Ver2	20		0.82	9600	3.9

### Polymerisationen mit $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$ als Coinitiator in DMF

In allen Versuchen wurde  $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  als Coinitiator mit einer Konzentration von  $1 \text{ mmol/L}$  eingesetzt. Als Lösemittel wurde DMF verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug jeweils  $25^\circ\text{C}$ , die Monomerkonzentration  $1.5 \text{ mol/L}$  und die Polymerisationszeit  $1 \text{ h}$ . Variiert wurden die Hauptinitiatoren, sowie deren Konzentration und damit das Verhältnis von Zirkonocen zu Kation.

Tab. 6.13: Polymerisation von AN mit  $[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$  als Cointiator in DMF,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $C_{\text{Zr}^+} = 1 \text{ mmol/L}$ .

Versuch	Hauptinitiator	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$m /$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
Am1	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	9	-	-	-
Am2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	19	-	-	-
Am3	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$	9	0.54	5500	3.3
Am4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$	19	1.07	4900	4.0
Am5	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$	9	-	-	-
Am6	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$	19	0.58	5400	2.8

## 6.5 Polymerisationen mit gemischten Lösemitteln

Alle Experimente wurden ohne weiteren Zusatz mit den Zirkonocenkomplexen:  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (DiEx1-3) bzw.  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$  (BiEx1-3) durchgeführt. Variiert wurde das Lösemittel. Es wurden Lösemittelgemische unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet. Mit Ausnahme der Versuche DiEx3 und BiEx3 wurden die Versuche mit einer Zirkonocenkonzentration von 20 mmol/L ( $C_{\text{ZrEx3}} = 10$  mmol/L) bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die Polymerisationszeit betrug jeweils 3 h, die Monomerkonzentration 1.5 mol/L.

Die Versuche DiEx1 und BiEx1 wurden analog der unter 6.4 beschriebenen Methode durchgeführt, jedoch wurde der Reaktionslösung ohne Monomer unter Beibehaltung des Gesamtvolumens von 20 mL 1 mL DMF zugesetzt. Um zu gewährleisten, dass eine mögliche Zwischenverbindung zwischen Zirkonocen und DMF entstehen kann, wurde 1 h gerührt. Danach wurde durch Zugabe von 2 mL AN die Polymerisation gestartet. Die Beendigung und Aufarbeitung erfolgte wie unter 6.4 bereits beschrieben.

Bei den Versuchen DiEx2 und BiEx2 wurde mit einem Lösemittelgemisch gearbeitet, welches aus gleichen Volumenanteilen Toluol und DMF bestand. Die Versuchsdurchführung erfolgte in der beschriebenen Weise.

Die Versuche DiEx3 und BiEx3 bestanden aus zwei Teilen. Zunächst wurde ein Lösemittelgemisch verwendet, welches zu 2 Volumenanteilen aus DMF und zu einem Volumenanteil aus Toluol bestand. Die Konzentration an Zirkonocen betrug zu diesem Zeitpunkt  $C_{\text{Zr}} = 20$  mmol/L. Es wurden 0.08 mL AN zugesetzt ( $C_{\text{ANI}} = 0.06$  mmol/L), das Gesamtvolumen betrug 20 mL. Um zu gewährleisten, dass eine polymerisationsaktive Struktur entsteht, wurde 1 h gerührt. Danach erfolgte die Verdünnung durch 16 mL Toluol, wodurch sich ein neues Lösemittelverhältnis von 2 Volumenanteilen Toluol und 1 Anteil DMF ergab. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe von 3.92 mL AN gestartet

( $C_{AN_{ges}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ). Die weitere Durchführung erfolgte in der unter 6.4 beschriebenen Weise.

Tab. 6.14: Polymerisation von AN in Toluol/DMF,  $C_{AN} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 3 \text{ h}$ ,  $C_{Zr} = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $V_{ges} = 20 \text{ mL}$ .

Versuch	$V_{Tol}/V_{DMF}$	$m /$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
DiEx1	17/1	-	-	-
DiEx2	1/1	0.97	35500	2.8
DiEx3 <sup>a</sup>	2/1	0.40	50150	2.7
BiEx1	17/1	-	-	-
BiEx2	1/1	0.85	11000	4.4
BiEx3 <sup>a</sup>	2/1	1.17	5400	4.2

<sup>a</sup>  $V_{ges} = 40 \text{ mL}$ ,  $C_{Zr} = 10 \text{ mmol/L}$ ,  $m_{AN_{ein}} = 3.2 \text{ g}$ .

## 6.6 Polymerisationen anderer Monomere in DMF

Die verwendeten Initiatorsysteme bestehend aus Zirkonocen und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurden analog zur allgemeinen Vorschrift für die Polymerisation von AN gebildet (siehe 6.4). Die Polymerisationen wurden durch die Zugabe der Monomere gestartet: 3,2 mL MMA bzw. 2,5 mL MAN. Das Gesamtreaktionsvolumen betrug in allen Versuchen 20 mL. Nach 1 h wurden die Polymerisationen durch Ausfällen beendet. Fällungsmittel war bei MMA 200 mL Methanol, MAN hingegen 200 mL  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  (aq.) (90/10 m%). Die erhaltenen Polymere wurden durch Filtration vom Fällungsmittel befreit, mit Methanol gewaschen und bei 70°C im HV getrocknet.

### Polymerisation von MMA in DMF

Alle Versuche wurden in DMF durchgeführt. Variiert wurden die Hauptinitiatoren sowie deren Konzentration. Bei den Versuchen MMA1 – 9 wurde zusätzlich  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit einer Konzentration von 1 mmol/L als Coinitiator eingesetzt. Durch die Variation der Zirkonocenkonzentrationen wurden auch die Verhältnisse von Zirkonocen zu Zirkonocenkatation verändert. Die Versuche MMA10 – 18 wurden, ohne weiteren Zusatz, nur mit dem Hauptinitiator durchgeführt. Die Monomerkonzentration betrug in allen Versuchen 1.5 mol/L, die Reaktionstemperatur 25°C und die Polymerisationszeit 1 h.

Tab. 6.15: Polymerisation von MMA in DMF,  $C_{\text{MMA}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ .

Versuch	Initiatorsystem	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$C_{\text{Zr,brutto}} / \text{mmolL}^{-1}$	$m / \text{g}$	$M_n$	$M_w/M_n$
MMA1	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4	5	-	-	-
MMA2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9	10	-	-	-
MMA3	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	19	20	-	-	-
MMA4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4	5	-	-	-
MMA5	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9	10	-	-	-
MMA6	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	19	20	-	-	-
MMA7	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2) / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4	5	-	-	-
MMA8	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2) / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9	10	-	-	-
MMA9	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2) / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	19	20	-	-	-
MMA10	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$		5	-	-	-
MMA11	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$		10	-	-	-
MMA12	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$		20	-	-	-
MMA13	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$		5	-	-	-
MMA14	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$		10	-	-	-
MMA15	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$		20	0.07	19300	1.3
MMA16	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$		5	-	-	-
MMA17	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$		10	-	-	-
MMA18	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$		20	-	-	-

## Polymerisation von MAN in DMF

Alle Versuche wurden in DMF als Lösemittel durchgeführt. Variiert wurden die Hauptinitiatoren sowie deren Konzentration. Bei den Versuchen MAN1 – 9 wurde zusätzlich  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit einer Konzentration von 1 mmol/L als Coinitiator eingesetzt. Durch die Variation der Zirkonocenkonzentrationen wurden auch die Verhältnisse von Zirkonocen zu Zirkonocenkatation verändert. Die Versuche MAN10 – 18 wurden, ohne weiteren Zusatz, nur mit dem Hauptinitiator durchgeführt. Die Monomerkonzentration betrug in allen Versuchen 1.5 mol/L, die Reaktionstemperatur 25°C und die Polymerisationszeit 1 h.

Tab. 6.16: Polymerisation von MAN in DMF,  $C_{\text{MAN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ .

Versuch	Initiatorsystem	$C_{\text{Zr}}/C_{\text{Zr}^+}$	$C_{\text{Zr,brutto}} /$ mmolL <sup>-1</sup>	$m /$ g	$M_n$	$M_w/M_n$
MAN1	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4	5	-	-	-
MAN2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9	10	-	-	-
MAN3	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	19	20	-	-	-
MAN4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2 /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4	5	-	-	-
MAN5	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2 /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9	10	-	-	-
MAN6	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2 /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	19	20	-	-	-
MAN7	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2) /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4	5	-	-	-
MAN8	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2) /$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9	10	-	-	-

MAN9	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)/$ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	19	20	-	-	-
MAN10	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$		5	-	-	-
MAN11	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$		10	-	-	-
MAN12	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$		20	-	-	-
MAN13	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$		5	-	-	-
MAN14	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$		10	-	-	-
MAN15	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$		20	0.41	8700	4.4
MAN16	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$		5	-	-	-
MAN17	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$		10	-	-	-
MAN18	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$		20	-	-	-



# Literaturverzeichnis

- /1/ Kühn, Brett *Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe* – 104. Erg.-Lfg. 12/97 – A 010.
- /2/ Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrielle Organische Chemie : bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 3., überarb. u. erw. Aufl., **1988**, VCH Weinheim, 321 ff.
- /3/ Elias, H.-G. *Makromoleküle*, Bd. 2., 5. Auflage, **1992**, Hüthig und Wepf Verlag, 171.
- /4/ Yasuda, H.; Ihara, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1745.
- /5/ Liu, X. D.; Ruland, W. *Macromolecules* **1993**, 26, 3030.
- /6/ Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, 13, 189.
- /7/ Kamide, K.; Ono, H.; Hisatani, K. *Polym. J.* **1992**, 24, 917.
- /8/ Nakano, Y.; Hisatani, K.; Kamide, K. *Polym. Int.* **1994**, 34, 397.
- /9/ Nakano, Y.; Hisatani, K.; Kamide, K. *Polym. Int.* **1995**, 36, 87.
- /10/ Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706.
- /11/ Sogah, D. Y.; Hertler, O. W.; Cohen, G. M. *Macromolecules* **1987**, 20, 1473.
- /12/ Bandermann, F.; Witkowski, R. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 2697.
- /13/ Reetz, M. T.; Ostarek, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 2, 213.
- /14/ Reetz, M. T.; Knauf, T.; Minet, U.; Bingel, C. *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1422.
- /15/ Brinzinger, H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- /16/ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448.
- /17/ Collins, S.; Ward, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5460.
- /18/ Li, Y.; Ward, D. G.; Reddy, S. S.; Collins, S. *Macromolecules* **1997**, 30, 1875.
- /19/ Soga, K.; Deng, H.; Yano, T.; Shiono, T. *Macromolecules* **1994**, 27, 7938.
- /20/ Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Graham, A. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 4329.
- /21/ Frauenrath, H.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecules* **2001**, 34, 14.

- /22/ Frauenrath, H. Dissertation 2001, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 113.
- /23/ *Protokolle des BMBF-Projektes: Polymere Werkstoffe mit neuen Eigenschaften durch stereospezifische Polymerisation funktionalisierter Monomere mit homogenen Übergangsmetallkatalysatoren, 1998 – 2001.*
- /24/ Ying, L.; Ba, X.; Zhao, Y.; Li, G.; Tang, T.; Jin, Y. *Chin. J. Polym. Sci.* **2001**, 19, 89.
- /25/ Siemeling, U.; Kölling, L.; Stammeler, A.; Kaminsky, E.; Fink, G. *Chem. Commun.* **2000**, 1177.
- /26/ Perry, E. *Makromol. Chem.* **1963**, 65, 145.
- /27/ Jenkins, A. D.; Lappert, M. F.; Srivastava, R. C. *Polym. Let.* **1968**, 6, 865.
- /28/ Jenkins, A. D.; Lappert, M. F.; Srivastava, R. C. *Eur. Polym. J.* **1971**, 7, 289.
- /29/ Billingham, N. C.; Boxhall, L. M.; Jenkins, A. D. *Eur. Polym. J.* **1972**, 8, 1045.
- /30/ Billingham, N. C.; Boxhall, L. M.; Jenkins, A. D., Lits, P. D. *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 981.
- /31/ Blandy, C.; Gervais, D. *Eur. Polym. J.* **1979**, 15, 949.
- /32/ Blandy, C.; Gervais, D.; Vairon, J. P. *Eur. Polym. J.* **1984**, 20, 619.
- /33/ Yamamoto, T.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1104.
- /34/ Yamamoto, T.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1111.
- /35/ Komiya, S.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 101.
- /36/ Bandermann, F. Seminar: Macromolekulare Chemie: Ionische Polymerisation 2001, Universität Essen, A-3-19.
- /37/ Sustmann, R.; Sicking W. *Berechnungen zum BMBF-Projekt: Polymere Werkstoffe mit neuen Eigenschaften durch stereospezifische Polymerisation funktionalisierter Monomere mit homogenen Übergangsmetallkatalysatoren, 2000.*
- /38/ Witkowski, R. Diplomarbeit, 1985, Universität Essen Gesamthochschule, 88 ff.
- /39/ Erussalimsky, B. L.; Novoselova, A. V. *Faserforschung und Textiltechnik, Zeitschrift für Polymerforschung* **1975**, 26, 293.

- /40/ Krasnoselskaya, I. G.; Yeruslimsky, B. L. *J. Polym. Sci., USSR*, **1970**, A12, 2523.
- /41/ Erussalimsky, B. L.; Krasnoselskaya, I. G.; Krasulina, V. N.; Novoselova, A. V.; Zashtsherinsky, E. V. *Europ. Polym. J.* **1970**, 6, 1391.
- /42/ Novoselova, A. V.; Yeruslimsky, B. L.; Krasulina, V. N.; Zashcherinsky, Ye. V. *J. Polym. Sci., USSR*, **1971**, A 13, 99.
- /43/ Vankerckhoven, H.; van Beylen, M. *Eur. Polym. J.* **1978**, 14, 189.
- /44/ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1991**, 192.
- /45/ Kamide, K.; Yamazaki, H.; Okajima, K. *Polym. J.* **1985**, 17, 1233.
- /46/ Eastmond, G.C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P. *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymer*, Vol. 6: *Polymer Reactions*, Pergamon Press, 471.
- /47/ Braun, D.; Cherdron, H.; Ritter, H. *Praktikum der Makromolekularen Stoffe: Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen*, Wiley-VCH, **1999**, 125f.
- /48/ Ferenz, M. Dissertation 2001, Universität Essen, 58.
- /49/ Holleman, A.F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100., verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, **1985**.
- /50/ Chen, Y.-X. E.; Metz, M.V.; Li, L.; Stern, C.L.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6287.
- /51/ Fleming, I. *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 2. Nachdr. d. 1. korr. Nachdr. 1988, **1990**, VCH Weinheim, 41 ff.
- /52/ Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, 13, 189.
- /53/ Pham, Q.T.; Petiaud, R.; Llaruro, M.-F.; Waton, H. *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, John Wiley & Sons, **1984**, 496.
- /54/ Bandermann, F.; Ferenz, M.; Sustmann, R.; Sicking, W. *Macromolecular Symposia* **2001**, 174, 247.
- /55/ Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organometal. Chem.* 1964, 2, 245.
- /56/ Chien, J. C. W.; Tsai, W.-M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.

- /57/ Wailes, P. C., Weigold, H. J. *Organomet. Chem.* **1970**, 24, 405.
- /58/ Eisch, J. J., Pombrik, S. I., Zheng, G.-X. *Organometallics* **1993**, 12, 3856.
- /59/ Barron, A. R. *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 15.
- /60/ Farnham et al. *United States Patent* 4,728,706 1988.
- /61/ Surtrees, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 567.
- /62/ Erker, G., Albrecht, M., Werner, S., Krüger, C. *Z. Naturforsch.* **1990**, 45, 1205.
- /63/ Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T.J. *Organometallics* **1991**, 10, 840.

# Anhang A

## A.1 Blindversuche

Tab. A.1: Ergebnisse der Blindversuche. <sup>a</sup>

Initiator	$C_{\text{Initiator}} /$ $\text{mmolL}^{-1}$	$t /$ h	Lösemittel	PAN ?
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	5	3	Toluol	nein
$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	20	3	Toluol	nein
$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	5	3	Toluol	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	5	3	Toluol	nein
„ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$ “	30	3	Toluol	nein
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$	20	3	Toluol	nein
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)]^+$	5	3	Toluol	nein
$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	20	1	DMF	ja
$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	5	3	DMF	nein
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)_2$	20	1	DMF	ja
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	5	3	DMF	nein
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)$	20	1	DMF	ja
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	5	3	DMF	nein
$[\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	5	3	DMF	nein
$[\text{HNBu}_3][\text{BPh}_4]$	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{BPh}_4]^-$	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)]^+[\text{BPh}_4]^-$	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{BPh}_4]^-$	5	3	DMF	nein
$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ <sup>b</sup>	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>b</sup>	5	3	DMF	nein

Initiator	$C_{\text{Initiator}} /$ $\text{mmolL}^{-1}$	$t /$ h	Lösemittel	PAN ?
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>b</sup>	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>b</sup>	5	3	DMF	nein
$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ <sup>c</sup>	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>c</sup>	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOMe}=\text{CMe}_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>c</sup>	5	3	DMF	nein
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>c</sup>	5	3	DMF	nein

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Monomer = AN,  $C_{\text{AN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ; <sup>b</sup> Monomer = MMA,  $C_{\text{MMA}} = 1.5 \text{ mol/L}$ ; <sup>c</sup> Monomer = MAN,  $C_{\text{MAN}} = 1.5 \text{ mol/L}$ .

## A.2 Vorausberechnungen der NMR-Signale mit Hilfe von Inkrementregeln für $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$ und den Isomeren

Die Vorausberechnungen wurden mit Hilfe des Computerprogramms: ChemDrawUltra durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde  $\text{Cp}_2\text{Zr}$  gegen Li ausgetauscht (Abb. A.1)

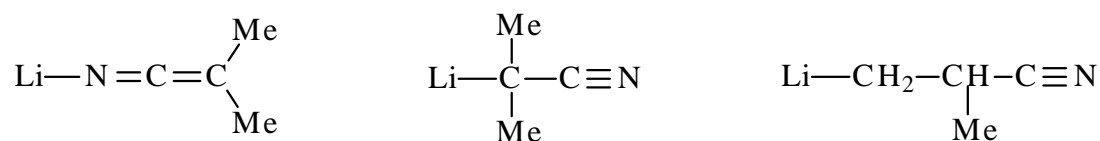


Abb. A.1: Isomere von  $\text{Li}-\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2$

### $^1\text{H}$ -NMR

Tab. A.2: Vorausberechnete  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für „ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$ “ (s.o.) und den isomeren Verbindungen.

	Verschiebung / ppm	angegebene Qualität
$\text{Li}-\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2$	0.9	schlecht
$\text{Li}-\text{CMe}-\text{CN}$	1.4	mittel
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	1.7	schlecht
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	2.7	mittel
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	1.41	gut

**$^{13}\text{C}$ -NMR**

Tab. A.3: Vorausberechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für „ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2)_2$ “ (s.o.) und den isomeren Verbindungen.

	Verschiebung / ppm	angegebene Qualität
$\text{Li}-\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2$	20.6	gut
$\text{Li}-\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2$	37.0	gut
$\text{Li}-\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2$	189.2	gut
$\text{Li}-\text{CMe}-\text{CN}$	15.3	gut
$\text{Li}-\text{CMe}-\text{CN}$	21.8	gut
$\text{Li}-\text{CMe}-\text{CN}$	119.2	gut
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	14.2	gut
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	23.1	gut
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	23.6	gut
$\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CN}$	119.2	gut



### A.3 Taktizitäten

Die Taktizitäten (Triadenanteile) wurden anhand der Signale der Methinkohlensstoffatome (mm: 26.7 ppm, mr: 27.4 ppm, rr: 27.7 ppm) ermittelt /45/.

Tab. A.4: Triadenverteilung der hergestellten Polymere.

Versuch	Anteil mm / %	Anteil mr / %	Anteil rr / %
BiTT3	0.28	0.49	0.23
BiTT5	0.33	0.47	0.20
BiTT9	0.32	0.49	0.19
BiTT10	0.29	0.49	0.22
BiTT11	0.31	0.48	0.21
BiTT13	0.32	0.47	0.21
BiTT15	0.31	0.48	0.21
BiTT16	0.27	0.49	0.23

BiDT3	0.29	0.47	0.24
BiDT5	0.29	0.47	0.24
BiDT9	0.28	0.47	0.25
BiDT10	0.29	0.47	0.24
BiDT11	0.28	0.47	0.25
BiDT13	0.29	0.46	0.25
BiDT15	0.32	0.45	0.23
BiDT16	0.28	0.48	0.24

DiDT6	0.30	0.47	0.23
DiDT14	0.31	0.469	0.23

Versuch	Anteil mm / %	Anteil mr / %	Anteil rr / %
BiD5	0.29	0.46	0.24
BiD11	0.28	0.48	0.24
BiD13	0.30	0.47	0.23
BiD15	0.31	0.45	0.24
BiD16	0.29	0.46	0.25

DiD5	0.32	0.44	0.24
DiD11	0.29	0.49	0.22
DiD13	0.29	0.47	0.24
DiD15	0.30	0.46	0.24
DiD16	0.29	0.46	0.24

CIET5	0.29	0.47	0.24
CIET16	0.29	0.48	0.23
CIET17	0.29	0.47	0.24

CIE5	0.29	0.47	0.24
CIE14	0.28	0.48	0.24
CIE16	0.30	0.47	0.23
CIE17	0.29	0.48	0.23

ClMeT8	0.31	0.47	0.23
ClMe8	0.29	0.47	0.23

Ver2	0.28	0.47	0.25
------	------	------	------

Am4	0.29	0.47	0.24
Am6	0.28	0.48	0.24

Versuch	Anteil mm / %	Anteil mr / %	Anteil rr / %
DiEx2	0.30	0.45	0.25
DiEx3	0.30	0.46	0.22
BiEx2	0.31	0.45	0.24
BiEx3	0.31	0.46	0.23

## A.4 IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mittels diffuser Rückstrahl-Spektrometrie auf KBr aufgenommen.

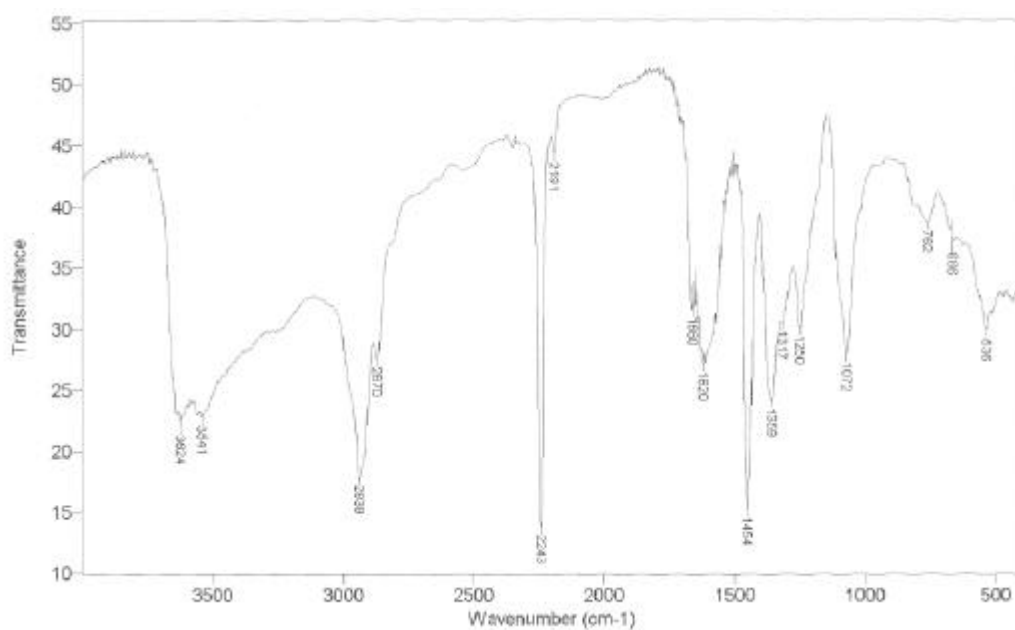


Abb. A.2: IR-Spektrum von DiDT6.

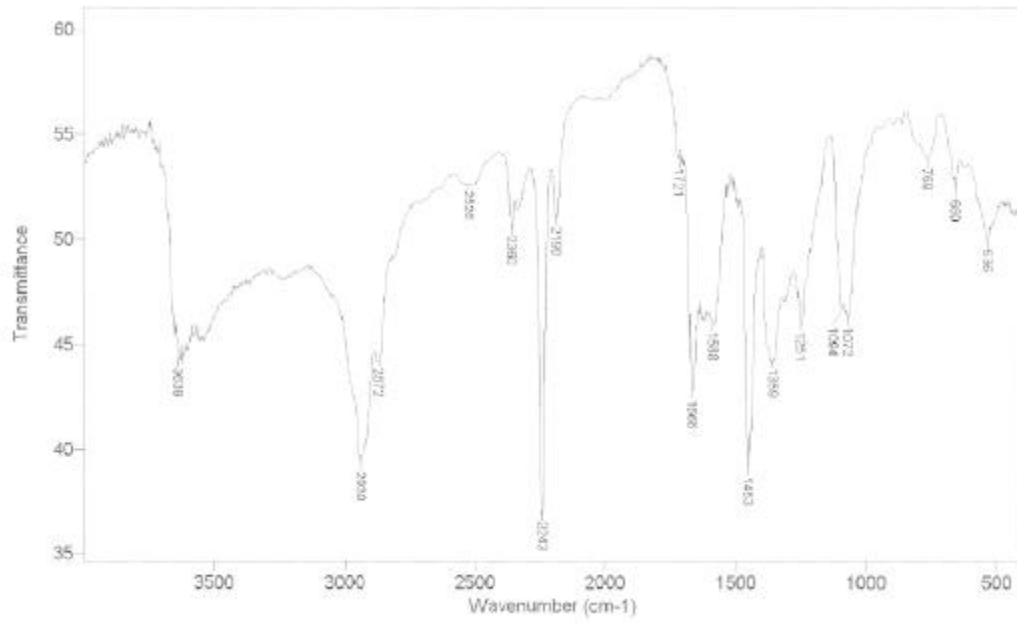


Abb. A.3: IR-Spektrum von BiDT5.

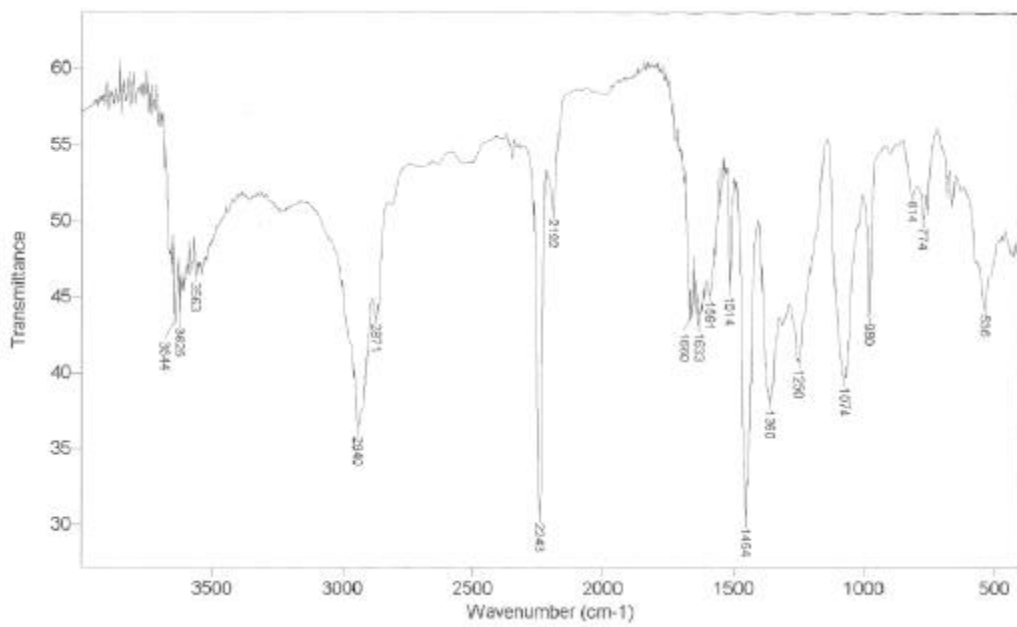


Abb. A.4: IR-Spektrum von CIE5.

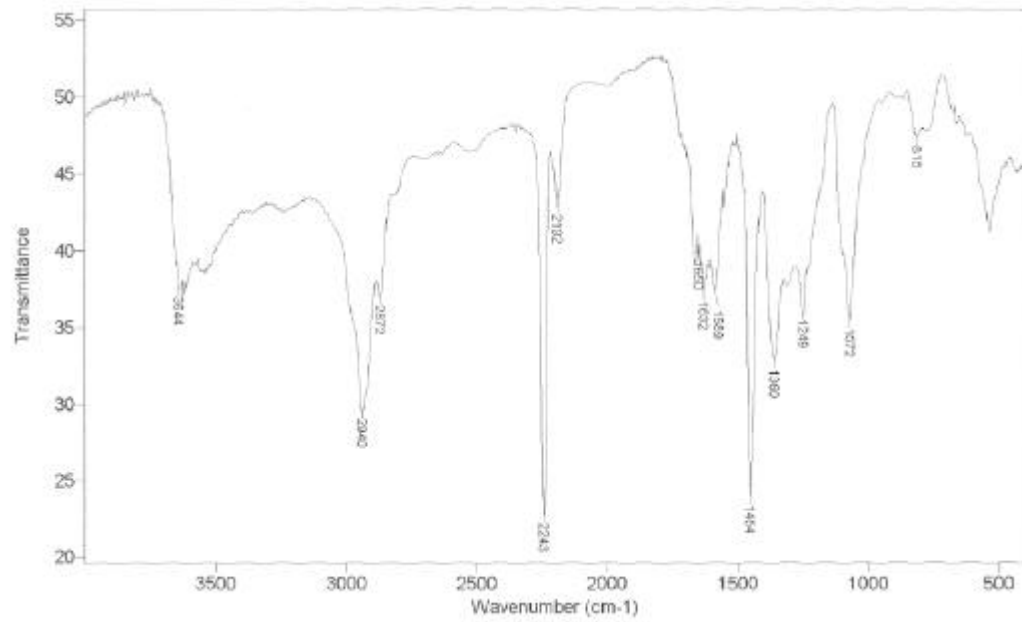


Abb. A.5: IR-Spektrum von ClET5.

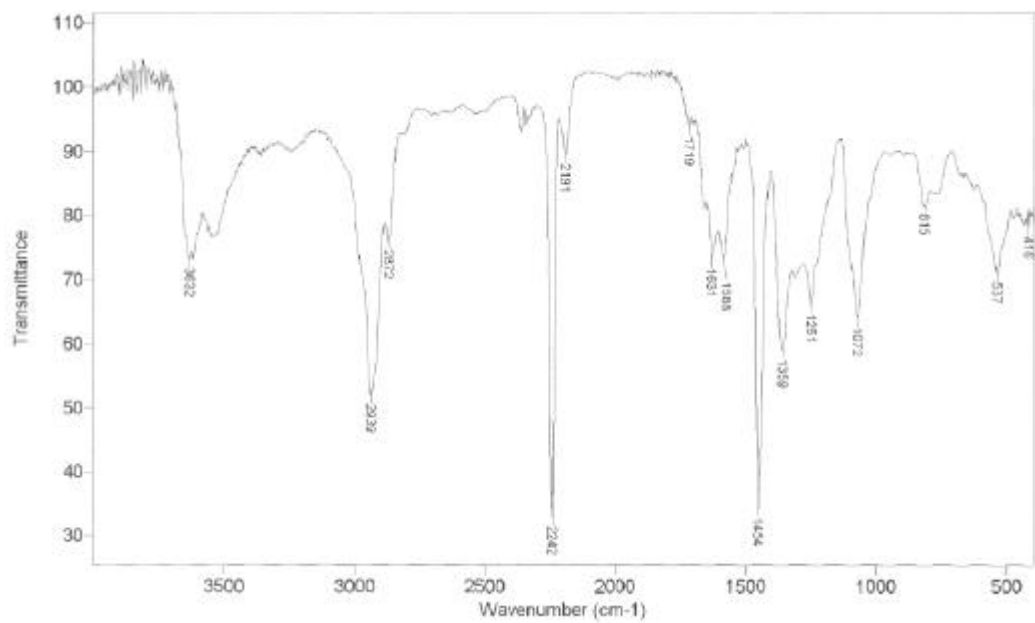


Abb. A.6: IR-Spektrum von Ver2.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Monika Bruckmann  
geboren 16. Mai 1974 in Krefeld  
deutsch  
ledig

---

## Schulbildung

1980 – 1984 Grundschule, Krefeld  
1984 – 1990 Ricarda-Huch-Gymnasium, Krefeld  
1990 – 1993 Berufliche Schulen der Stadt Krefeld,  
Höhere Berufsfachschule mit gymnasialer  
Oberstufe, Typ Technik  
Abschluß: Abitur

## Studium

1993 – 1999 Universität Essen, Fachbereich: Chemie  
Abschluß: Diplom Chemikerin  
01/1996 Diplomvorprüfung  
12/1998 Diplomprüfungen  
07/1999 Diplomarbeit am Institut für Technische  
Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bander mann,  
Thema: Polymerisation von Methylmethacrylat  
mit Bis(*tert.*-butylimido)dibenzylchrom  
1999 - 2002 Universität Essen, Fachbereich Chemie  
angestrebter Abschluß: Dr. rer. nat.  
Wiss. Mitarbeiterin am Institut für Technische  
Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bander mann,  
Thema: Polymerisation von Acrylnitril mit  
Zirkonocenen

## Beruf

10/2002 Einstieg ins Berufsleben als Laborleiterin  
bei Celanese Ventures GmbH, Frankfurt

